institut de physique nucléaire
LABORATOIRE ASSOCIÉ A L'IN2P3

IPNO-T-83.01

THESE

présentée

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITÉ PARIS – SUD

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Isabelle LORTHIOIS

Sujet : Étude expérimentale de l'émission d'ions secondaires à partir de surfaces bombardées par des ions lourds d'énergies par nucléon comprises entre 0,1 et 5 MeV/u.

Soutenue le 10 mars 1983

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

IPNO-T-83.01

THESE

présentée

AU CENTRE D'ORSAY

UNIVERSITÉ PARIS – SUD

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Isabelle LORTHIOIS

Sujet : Étude expérimentale de l'émission d'ions secondaires à partir de surfaces bombardées par des ions lourds d'énergies par nucléon comprises entre 0,1 et 5 MeV/u.

Soutenue le 10 mars 1983

ORSAY
n° d'ordre : 3388

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3ème cycle

Spécialité : CHIMIE NUCLEAIRE

PAR

Mademoiselle LORTHIOIS Isabelle

SUJET : Etude expérimentale de l'émission d'ions secondaires à partir de surfaces bombardées par des ions lourds d'énergies par nucléon comprises entre 0,1 et 5 MeV/u.

soutenue le 10 mars 1983 devant la Commission d'examen

MM. M. Lefort Président

H. Bernas

P. Vigny

Y. Le Beyec

S. Della-Negra

ABSTRACT.

A time of flight mass spectrometer associated with ^{252}Cf has been built in the laboratory and used to identify organic and biological molecules. A few number of examples is shown. The complex interaction processes between primary ions and several kinds of materials can be more easily studied by using heavy ions from an accelerator.

The mass of the primary ions, its velocity and its state char are known parameters wich can be varied in these experiments. The desorption yields have been measured simultaneously with other parameters (velocity of the primary ions, number of emitted electrons). The velocity dependance of the yield shows the existence of a maximum around 1 cm/ns and no direct correlations have been found between the yield curves and the electronic stopping power (dE / dx). Experimental results are presented for several types of primary ions (Cu, Kr, Ag) and of material deposits.

R E M E R C I E M E N T S

==========

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur LEFORT qui a accepté de m'accueillir au sein de son groupe et m'a permis d'entreprendre ce travail.

Je remercie également très sincèrement Messieurs H. BERNAS et P. VIGNY d'avoir accepté de juger cette thèse.

J' adresse ici toute ma gratitude à Yvon LE BEYEC pour m'avoir dirigée et guidée avec gentillesse tout au long de cette étude.

Le soutien constant et amical de Serge DELLA-NEGRA m'a été précieux au cours de ces deux années. Il m'a toujours fait profiter de ses connaissances par de nombreux et judicieux conseils. Je tiens à l'en remercier très vivement.

Que tout le personnel d'ARIEL, ainsi que celui de l'accélérateur ALICE soient assurés de ma reconnaissance. Sans eux ce travail n'aurait pu avoir lieu.

Enfin je ne saurais oublier tous ceux qui ont assuré la réalisation matérielle de ce mémoire :
C. HUTIN, A. CHARPENTIER pour la dactylographie, S. BOUBY, G. BRIEUGNE, F. PLANCHE pour les figures, et le service d'impression.

UNIV. LIEGE

SOMMAIRE

page/

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I : EXPLOITATION DE LA DÉSORPTION DE MOLÉCULES PAR IONS LOURDS ASSOCIÉE A LA TECHNIQUE DE SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR TEMPS DE VOL. 5

I- MESURES DE MASSES PAR TEMPS DE VOL D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES 5

1°) Rappel "historique" 5

2°) Dispositif expérimental 9

3°) Principe de la mesure d'une masse par temps de vol 14

II- ESSAIS POUR AMELIORER LA DETECTION D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES 21

1°) Spectres d'amplitude des GMC en direct 21

2°) Amplification de l'amplitude du signal des GMC par l'utilisation d'une surface "électro-émissive" 26

3°) Multiplicité de désorption 27

III- EXEMPLES D'APPLICATION DE LA METHODE 33

1°) Type d'ions formés 34

2°) Antibiotiques ionophores 34

3°) Antibiotiques aminoglycosidiques 36

4°) Modification des acides nucléiques par des hydrocarbures polycycliques cancérogènes 38

CHAPITRE 2 : CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES INDUISANT LES PROCESSUS DE DÉSORPTION 43

I- METHODE EXPERIMENTALE 45

1°) Dispositif expérimental 45

2°) Originalité et intérêt du montage 46

a) les différents potentiels électrostatiques

b) les différents temps de vol

c) signaux linéaires des GMC

3°) Montage électronique et traitement des données 48

II- PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 55

1°) Rendements de désorption 55

2°) Spectres d'amplitude des électrons 61

3°) Distribution du nombre d'ions désorbés discernables 71

III- GENERALITES SUR DES HYPOTHESES DE MECANISMES ET DISCUSSION 75

CONCLUSION 83

REFERENCES 85

INTRODUCTION

Les techniques de mesures de masses d'ions moléculaires connaissent actuellement un développement rapide dans plusieurs pays. Le problème principal, inhérent à toutes ces techniques, concerne les méthodes permettant, sans les fragmenter, de volatiliser et d'ioniser les molécules lourdes et(ou) complexes.

Un spectromètre de masse à temps de vol associé au bombardement d'un dépôt, soit par les fragments de fission issus du ^{252}Cf, soit par des ions lourds accélérés par l'ensemble ALICE d'ORSAY, a été développé à l'IPN.

Le spectromètre utilisant la source de ^{252}Cf est employé au laboratoire pour l'identification ou l'élucidation de structures de certaines molécules présentant un intérêt en chimie organique et en biochimie. Nous citerons dans le CHAPITRE 1, quelques exemples d'application .

Nous présenterons aussi les résultats d'essais effectués pour améliorer les conditions expérimentales de fonctionnement du système de temps de vol, tant du point de vue de l'extraction, que de la détection des ions.

Les mécanismes d'ionisation et de désorption, c'est-à-dire le ou les processus complexes de passage des molécules en phase gazeuse à partir d'un état solide, sont très mal connus et relèvent d'interactions multiples ion primaire - matériau.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de désorption, des expériences sont réalisées avec des faisceaux d'ions lourds de plusieurs MeV, grâce à l'accélérateur ALICE. L'un des principaux intérêts de l'utilisation d'ions lourds d'accélérateur est la possibilité de disposer d'un choix vaste et précis d'énergies, et de natures d'ions induisant la désorption. Des mesures de corrélations associées à chaque ion heurtant un dépôt moléculaire (type et nombre d'ions désorbés, émission électronique associée ...) ont été effectuées.

Dans le CHAPITRE II, nous présentons les résultats obtenus sur l'influence de la vitesse des ions du faisceau primaire (Cu, Kr, Ag) entre 100 keV/uma et 5 MeV/uma, sur le taux de désorption pour plusieurs ions. Un autre aspect analysé est celui de la distribution du nombre d'ions éjectés simultanément du dépôt, par ion incident.

Enfin, on a mesuré le flux d'électrons émis par le support et le dépôt, associé à chaque passage d'ion primaire. On a examiné la corrélation entre l'importance de ce flux et le taux de désorption - ionisation. Ce nombre d'électrons émis pour un ion désorbé, semble être l'un des paramètres clefs associé au mécanisme même de transfert d'énergie, et donc de rendement de désorption.

Nous préciserons son importance en relation avec l'étude des pouvoirs d'arrêt des ions primaires.

CHAPITRE 1 : EXPLOITATION DE LA DÉSORPTION DE MOLÉCULES PAR IONS LOURDS ASSOCIEE A LA TECHNIQUE DE SPECTROMETRIE DE MASSE PAR TEMPS DE VOL .

I - MESURES DE MASSES PAR TEMPS DE VOL D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES

1°) Rappel "historique"

L'identification de la masse de noyaux radioactifs émetteurs α ou β, produits par réactions nucléaires et collectés par la technique du jet d'Hélium a fait l'objet de divers travaux au laboratoire. En particulier, un dispositif expérimental permettant l'identification en masse à l'aide de mesures par temps de vol a été réalisé et mis au point (1). Il a principalement été utilisé pour des études de noyaux dans la région $N \sim Z \sim 40$ (2) (3). Le principe de fonctionnement déjà décrit par ailleurs (1) est relativement simple et est illustré par la figure 1. Les atomes radioactifs sont déposés sur une feuille métallique (le collecteur) par la technique du jet d'hélium à l'intérieur d'une enceinte où règne un vide de 10^{-6} torr. Au cours d'une désintégration β^+, le positon émis par le noyau radioactif déclenche un signal électronique de "départ" ou "start" lors de son passage dans un détecteur (scintillateur plastique mince). Le noyau issu de cette désintégration est, au cours de son recul, ionisé une fois, ce qui permet de l'accélérer par une différence de potentiel de 10 kV maintenue entre la feuille métallique et une grille fine. Après un parcours de longueur L, l'atome de recul délivre dans des détecteurs à multiplication d'électrons (galettes à microcanaux, notées GMC par la suite) un signal "d'arrivée" ou "stop".
La mesure du temps de vol permet de déterminer la masse de l'atome

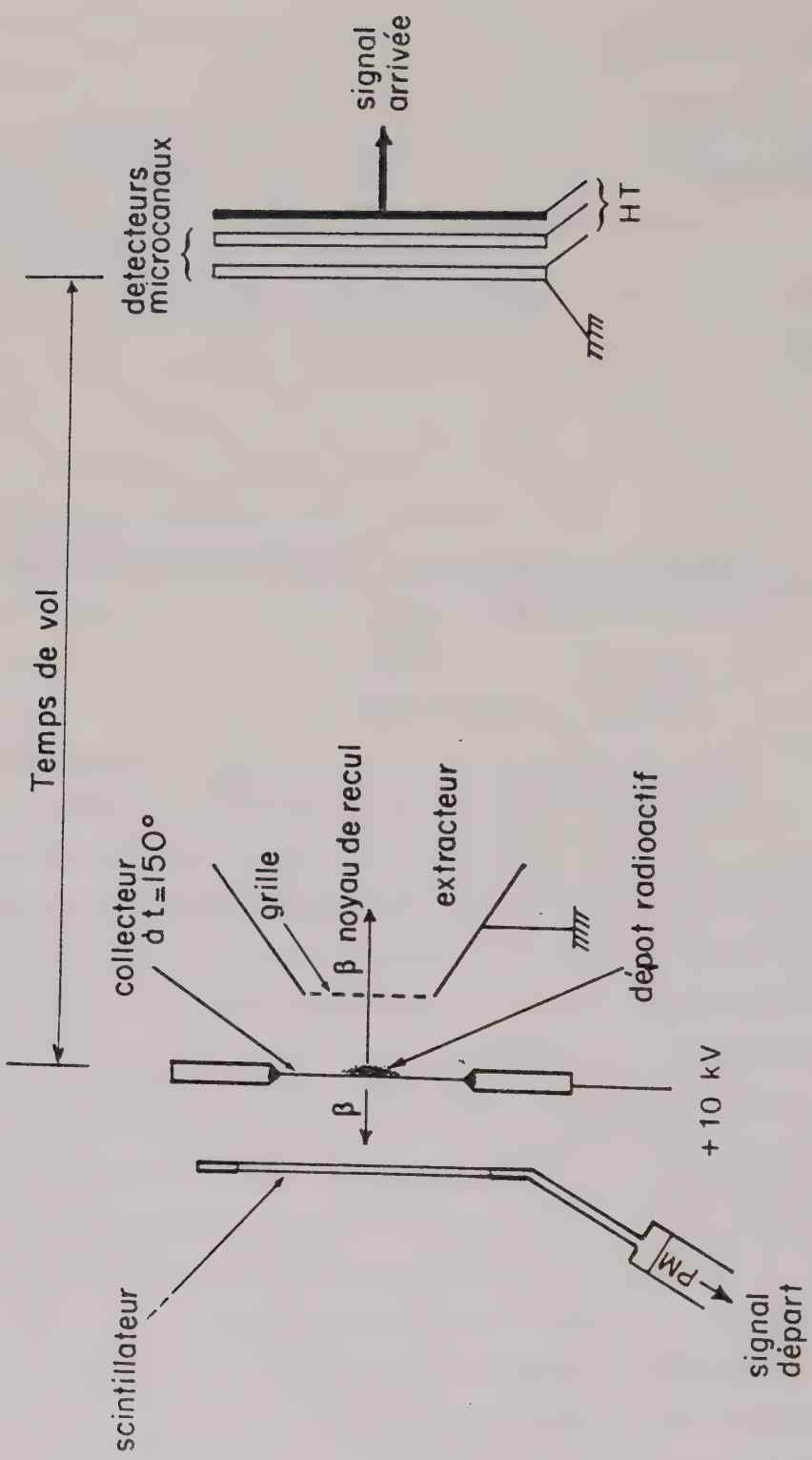

Figure 1 : *Principe de la mesure de masse par temps de vol pour des noyaux radioactifs émetteurs β.*

par l'intermédiaire de la corrélation entre T et $\sqrt{M}$.
Un exemple de spectre de temps de vol est montré sur la figure 2.

L'étalonnage du spectromètre était réalisé à l'aide d'ions atomiques "parasites" tels que H^+, Na^+, K^+, qui étaient toujours présents avec une intensité plus ou moins grande dans ces spectres.

Certains pics, dans les histogrammes de temps de vol, correspondent aussi à des ions moléculaires organiques de type $C_xH_y^+$ provenant de la contamination d'huile des pompes. Au cours des études par temps de vol de la masse de noyaux radioactifs exotiques, l'existence dans les spectres de ces ions atomiques et moléculaires était par conséquent très utile car ils constituaient un étalonnage interne. L'origine de la formation de ces ions n'est pas très bien comprise mais relève d'effets de surface et de chocs atomiques dont on parlera plus loin. Rappelons ici que l'énergie de recul d'un atome après émission β^+ est faible et variait dans les expériences de quelques eV à 200 eV.

D'autres expériences avec des noyaux radioactifs émetteurs alpha ont aussi été réalisées. Les noyaux de recul après émission d'une particule alpha étaient également identifiés par des mesures de temps de vol. De la même façon, il était possible d'observer dans les spectres de temps de vol, les ions "parasites" H^+, Na^+, K^+, $C_xH_y^+$, générés au cours du mouvement de recul des atomes ayant cette fois des énergies de l'ordre de 100 keV.

Pendant des expériences proches de celles que l'on vient de décrire rapidement, D. Torgerson et R. Macfarlane (4) eurent l'idée d'utiliser des ions de bien plus grandes énergies que celles des noyaux de recul. Ils ont bombardé une surface métallique avec des ions de l'ordre de 100 MeV, provenant de la fission spontanée du ^{252}Cf. Les mêmes ions atomiques et moléculaires que ceux obtenus ci-dessus étaient encore présents. De plus, après avoir déposé sur cette surface un film mince de molécules, ils observèrent l'éjection de ces molécules lors du passage du fragment de fission. Ceci entraîna le développement de la spectrométrie de masse par temps de vol pour des ions moléculaires de masses élevées.

Au laboratoire, le spectromètre à temps de vol fut transformé dans cette optique avec succès et il fut rapidement utilisé pour identifier

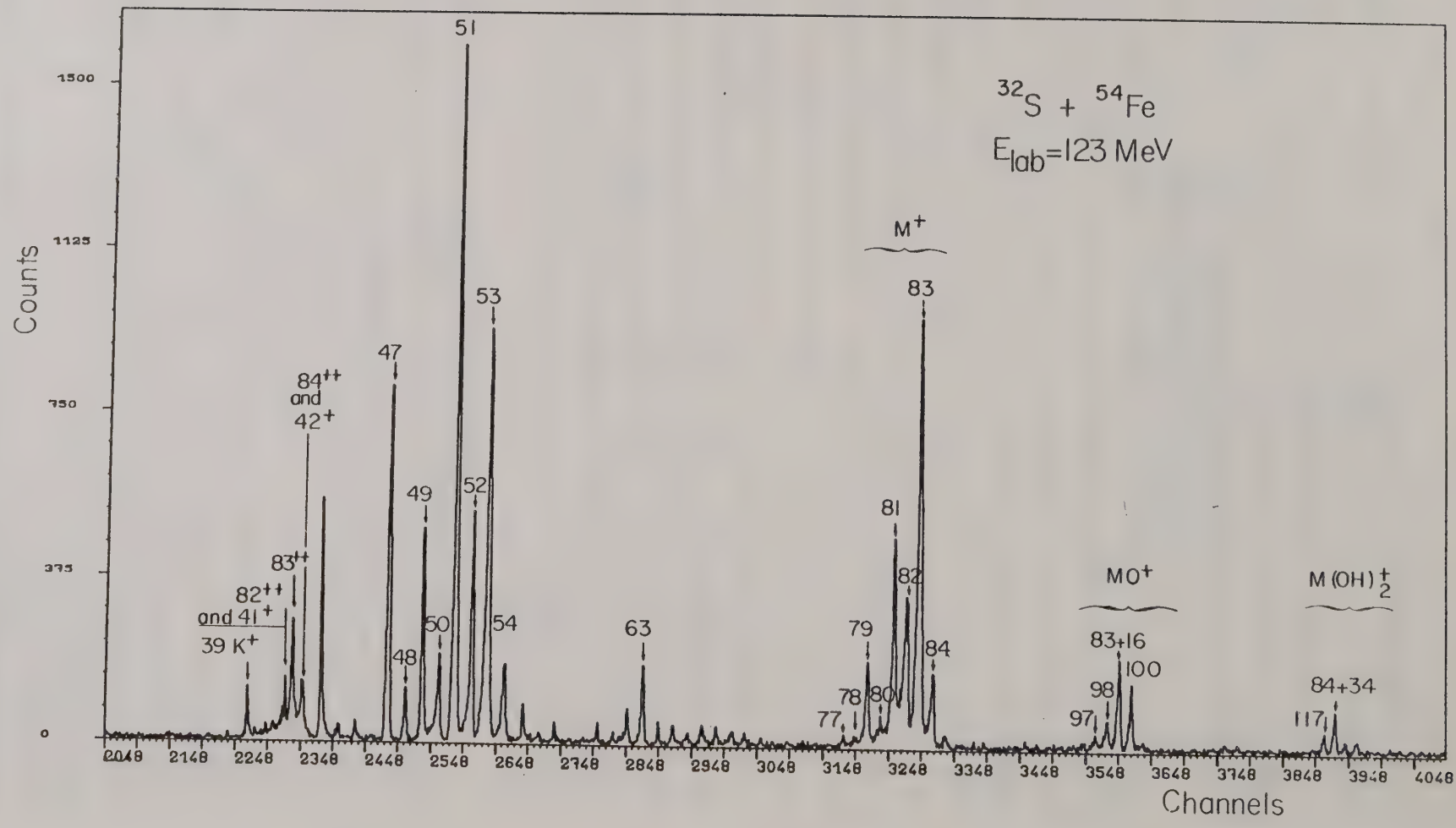

Figure 2 : Spectre de temps de vol présentant les chaînes isobariques produites au cours des réactions nucléaires $^{32}S + ^{27}Al$ et ^{54}Fe, ainsi que les entités M^{++}, MO^+ et $M(OH)_2^+$.

des masses de molécules biologiques (5).

Avant de montrer, à titre d'exemple, quelques mesures d'application que nous avons réalisées, nous allons d'abord décrire le montage expérimental et son électronique associée, puis rappeler le principe des mesures de masses par temps de vol.

Nous commenterons ensuite les résultats d'essais techniques effectués pour améliorer les performances de l'appareil.

2°) Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.A. Au cours de la désintégration des noyaux radioactifs de ^{252}Cf par fission spontanée, les deux fragments sont émis dans deux directions à 180° l'une de l'autre. L'un des fragments (à gauche sur la figure 3) traverse une feuille mince (700 µg/cm^2 de Ni) en produisant des électrons qui sont accélérés par une différence de potentiel de 500 V vers des détecteurs à galettes de microcanaux pour y donner un signal qui détermine l'origine des temps de vol. Le fragment complémentaire traverse une autre feuille métallique mince sur laquelle est déposée la substance à étudier (quelques microgrammes par cm^2), entraînant l'ionisation et l'éjection de molécules du support. Celles-ci sont ensuite accélérées par un champ électrostatique de 10 kV et vont heurter à l'extrémité du tube de temps de vol, le multiplicateur d'électrons qui fournit un signal de fin de la durée de vol.

La maille de la grille, située à quelques millimètres de la cible et servant à accélérer les ions désorbés, doit être aussi faible que possible et compatible avec une transmission proche de 90 %. En effet, des essais ont montré que le rendement (extraction + détection) augmentait d'un facteur cinq lorsque l'on passait d'une grille à maille (2 x 2 mm) à celle avec une maille fine de (0,3 x 0,3 mm).

Un exemple de spectre de temps de vol est donné par la figure 4, qui correspond au spectre de masse de la molécule de Réserpine.

L'utilisation de deux galettes de microcanaux en série nécessite un montage très compact, représenté sur la figure 5.

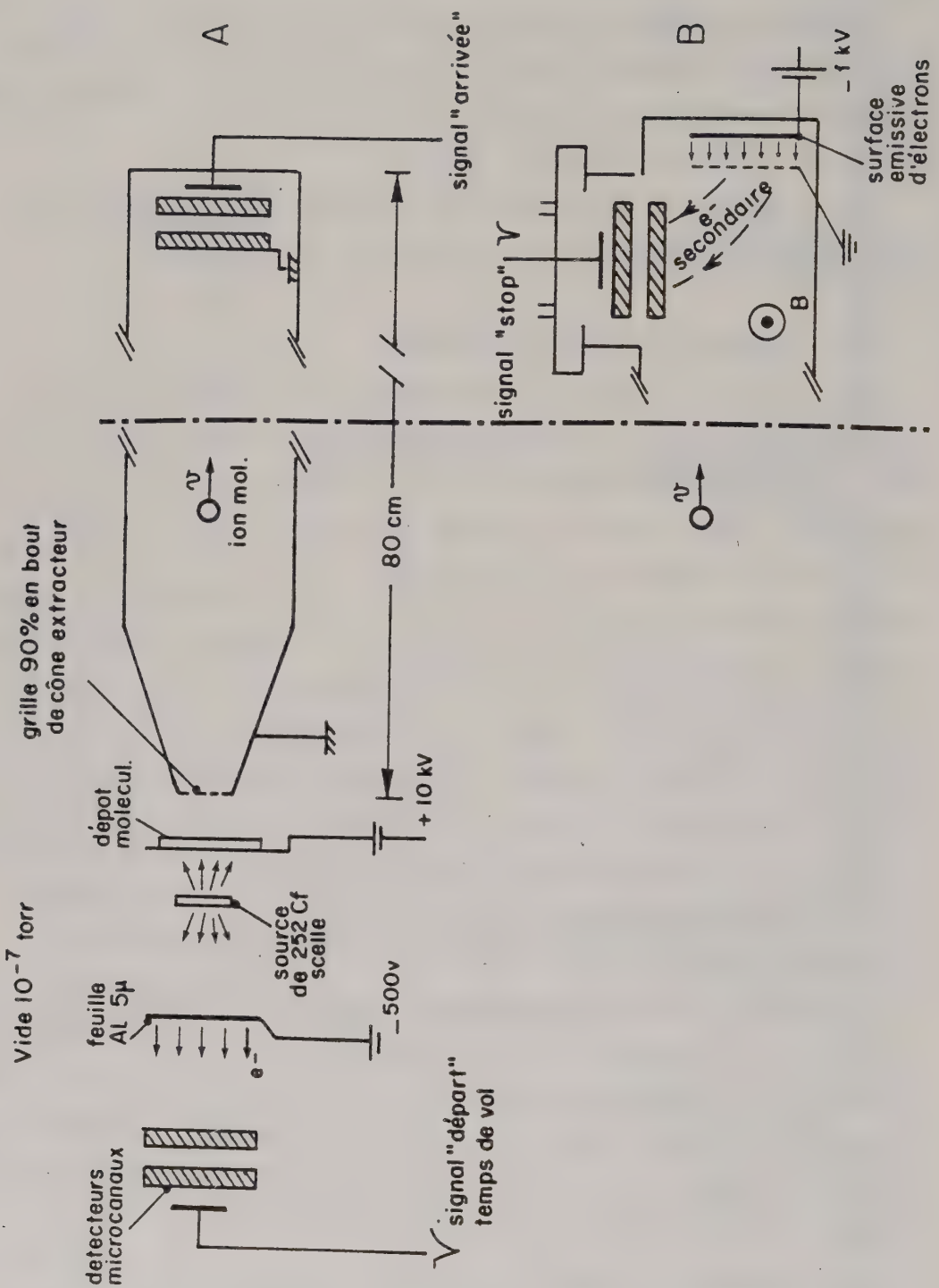

Figure 3 : *Schéma de principe du dispositif expérimental avec le système de galettes microcanaux montées,*
a) en direct. et *b) en réflexion.*

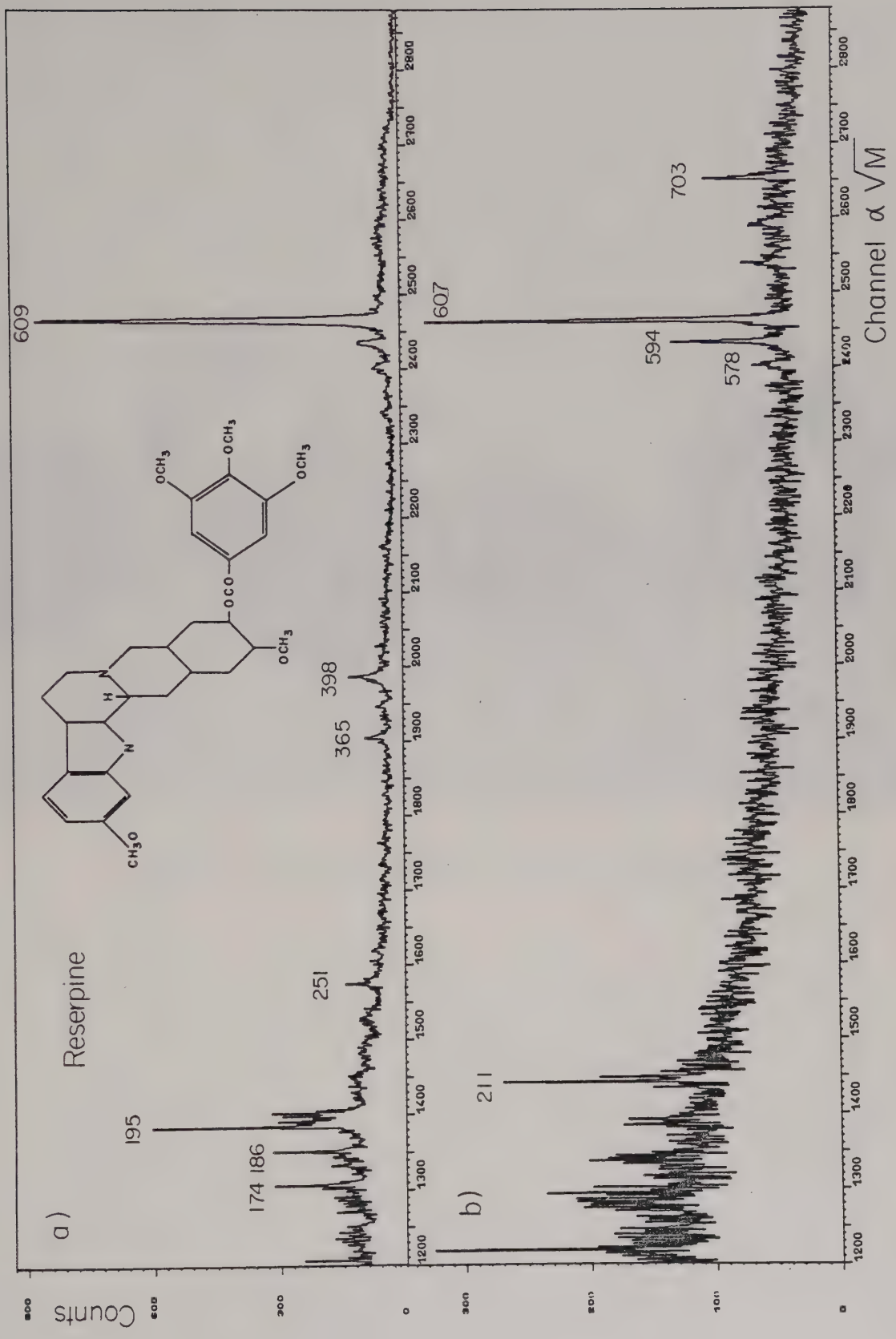

Figure 4 : *Spectre de temps de vol des ions,*
a) positifs et b) négatifs d'un dépôt moléculaire de Réserpine.

Figure 5 : Montage des galettes de microcanaux.

Ces galettes sont de fines plaques de verre, d'épaisseur 0,5 ou 1 mm, constituées de millions de capillaires de diamètre interne 12,5 ou 25 µm. Ces trous représentent à peu près 60 % de la surface des GMC, déterminant ainsi l'efficacité géométrique de ces dernières.

Sur chaque face, il y a une métallisation Ni-Cr permettant un bon contact électrique, pour l'établissement d'un champ électrostatique entre les deux extrémités des canaux.

Chaque microcanal est en fait un multiplicateur d'électrons qui permet d'obtenir un gain de l'ordre de 10^{+3} à la sortie de la 1ère galette, soit une amplification de 10^{+6} avec un ensemble de 2 galettes. Ces électrons sont recueillis sur l'anode et donnent un signal analysable de quelques mV à quelques V suivant les cas, avec des temps de montée très rapides de 700 ps.

Les différents canaux sont inclinés suivant un angle de 13° par rapport à l'axe de révolution et les deux galettes sont placées de telle façon que leurs canaux fassent entre eux un angle de 26° (disposition en chevron).

Cette méthode permet d'éviter à des ions positifs, créés dans l'environnement des microcanaux de la seconde galette, ou à l'intérieur de ceux-ci, de migrer vers la 1ère galette grâce au champ électrique, et d'être ainsi la source de signaux parasites.

Une description plus détaillée de ces détecteurs est présentée dans les références (6) et (7).

Ce système relativement simple permet d'obtenir une excellente résolution pour des mesures de temps avec une électronique appropriée.

Des discriminateurs à fraction constante (D.F.C.) ont été spécialement étudiés par Pouthas (8) pour les prises de temps à partir de signaux délivrés par des GMC. Les signaux correspondant au départ et aux arrivées du temps de vol sont ensuite envoyés sur un convertisseur temps digital (C.T.D.) multistop, décrit dans la référence (9), qui est une originalité de notre dispositif.

En effet, le processus de désorption conduit à l'éjection simultanée de plusieurs ensembles ionisés issus de la cible, à partir d'un seul ion projectile initiateur, et il faut pouvoir analyser toutes ces

masses. Or, ceci n'est pas possible avec un C.T.A. ou un C.T.D. usuel, qui ne prennent en compte qu'un seul "stop" après le signal de "start".

Le C.T.D. Multistop peut analyser après un "start" jusqu'à 31 "stops" dans une fenêtre de coïncidence variable de 16, 32, 64 ou 128 µs, avec une définition de 1 nanoseconde.

Une étude complète est donc possible en une seule expérience, alors qu'avec un C.T.A., dans le cas de multiplicité élevée, l'étude de masses lourdes nécessite de retarder la voie "start" et de repérer les "stops" un à un, si l'on veut mesurer simplement le rendement de désorption d'une masse donnée, mais on perd alors toute notion de rendement en fonction du nombre de "stops". On ne peut pas non plus faire de corrélations entre plusieurs masses désorbées simultanément dans le cas de fragmentations de certaines molécules dans l'espace de temps de vol. Ceci est possible avec le C.T.D. multistop. De plus, il possède un système de rejet aléatoire de "stops" qui élimine au hasard un stop sur deux ou un "stop" sur quatre, ce qui permet d'analyser deux masses désorbées simultanément, séparées de moins de 80 ns, qui représente le temps mort de l'appareil pour l'analyse et la mise en mémoire d'un "start" ou d'un "stop".

Les informations provenant du C.T.D. sont ensuite analysées sur un microprocesseur qui les mémorise dans un analyseur multicanaux.

Les mesures de temps de vol sont ensuite stockées sur disque et traitées sur ordinateur.

3°) Principe de la mesure d'une masse par "temps de vol". Calcul de ce temps de vol.

Un ion désorbé de masse M dont le parcours est parallèle à l'axe du système après le passage de la grille, a une énergie de recul $E_R = Z_i eU$ et le temps sera donné par la formule suivante :

$$t = \frac{L'}{V_R} = \frac{L'\sqrt{M}}{\sqrt{Z_i 2eU}} \qquad (1)$$

où L' est la distance séparant la grille de la première galette de microcanaux de notre détecteur

Z_i est la charge de cet ion accéléré

U est le potentiel accélérateur.

Si nous prenons L' en cm, U en volt et la masse de cet ion en u.m.a, nous obtenons le temps en µs par la formule :

$$t = \frac{L'\sqrt{M}}{\sqrt{U\ Z_i}} \times 0{,}694 \qquad (2)$$

Le temps d'accélération des ions entre le collecteur et la grille séparés d'une distance r_o est, si l'on suppose le champ accélérateur uniforme, :

$$t' = \frac{-v_x + \sqrt{V_x^2 + \frac{2e\ Z_i\ U}{M}}}{\frac{eZ_iU}{Mr_o}} \qquad (3)$$

où V_x représente la projection de la vitesse initiale sur l'axe du temps de vol. ($V_x = \sqrt{\frac{2E_o}{M}} \cos \alpha$).

Le temps total est alors donné par la formule :

$$t_T = \sqrt{2M}\left[\frac{\sqrt{UeZ_i + E_o \cos^2 \alpha} - \sqrt{E_o} \cos \alpha}{Z_i\ eU}\ r_o + \frac{L'}{2\sqrt{E_o \cos^2 \alpha + U\ Z_i e}}\right]$$

(4)

Si l'énergie initiale des ions désorbés est proche de zéro, on obtient pour le temps total, avec les mêmes unités que pour la formule (2) :

$$t_o = 0{,}694.(2r_o + L') \cdot \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{U} \cdot \sqrt{Z_i}} \qquad (5)$$

Et pour déterminer expérimentalement le temps, nous pouvons écrire :

$$t = \frac{A\sqrt{M}}{\sqrt{U}.\sqrt{Z_i}} + C \qquad (6)$$

A et C étant des constantes que l'on détermine par un étalonnage avec des masses connues telles que H^+ (M = 1.004934 u.m.a), Na^+ (M = 22.989212 u.m.a) et K^+ (M = 38.963165 u.m.a).

La résolution en temps de notre système est très bonne (300-400 ps). Malheureusement, différents facteurs que nous allons brièvement explorer, tels que l'énergie initiale des ions désorbés, les cassures "en vol" de certaines molécules et la présence de ^{13}C dans les molécules organiques, entraînent l'élargissement des pics de temps de vol.

- Energie axiale initiale des ions désorbés

D'après des mesures, leur énergie initiale est de quelques eV, ce qui est suffisant pour observer un élargissement des pics de temps de vol.

La différence de temps de vol qui existe entre un ion désorbé sans énergie de recul et celui possèdant une énergie E_o s'exprime après un développement au premier ordre de chaque expression et avec l'approximation $E_o \ll U Z_i e$, par :

$$\frac{\Delta t\, E_o}{t_o} = -\frac{1}{2}\,\frac{E_o}{UZ_i e} + \left(\frac{E_o}{UZ_i e} - \sqrt{\frac{E_o}{UZ_i e}}\right) \cdot \frac{2r_o}{2r_o + L'} \qquad (7)$$

- Energie radiale initiale des ions désorbés

Jusqu'à présent, dans nos calculs, nous n'avons tenu compte que d'une distribution en énergie suivant l'axe de l'accélération et pas de la distribution angulaire.

Or, des expériences effectuées par Wien et al. (10) montrent que la distribution en énergie radiale n'est pas négligeable par rapport à celle en énergie axiale (voir figure 6). Ces distributions diminuent cependant avec la masse de l'ion désorbé.

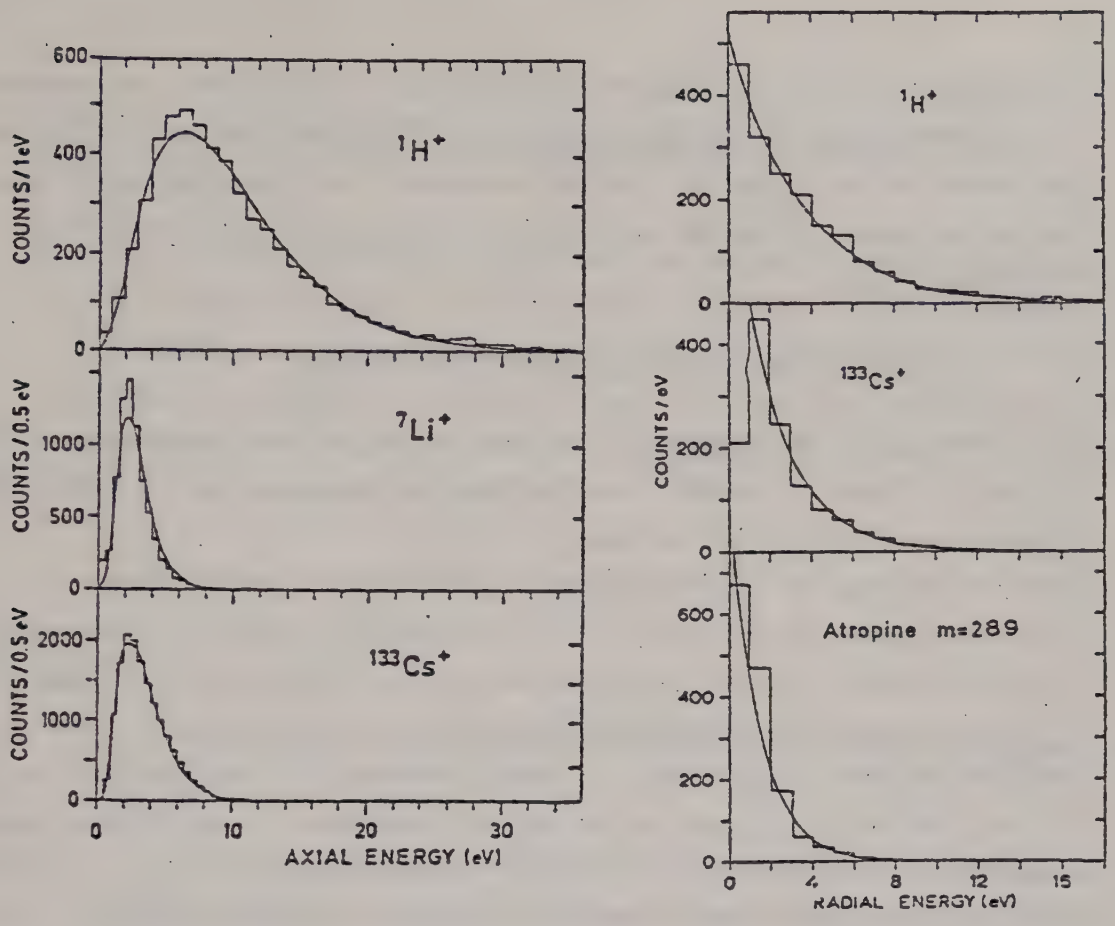

Figure 6 : Distribution en énergie axiale pour les ions H^+, Li^+ et Cs^+ et radiale pour les ions H^+, Cs^+ et l'Atropine.

Donc, si l'ion est émis radialement avec une énergie E_o, au niveau de la grille, sa vitesse radiale est $v_y = \sqrt{\frac{2E_o}{m}}$

Suivant l'axe du temps de vol, cet ion subit la tension accélératrice U et avec une charge Z_i égale à 1, sa vitesse est alors $v_x = \sqrt{\frac{2U}{m}}$.

On obtient donc $tg\ \alpha = \frac{v_y}{v_x} = \sqrt{\frac{E_o}{U}}$

L'élargissement des pics, comme le montre la formule 4, est donc dû à la vitesse axiale des ions et la vitesse radiale contribue également à diminuer l'efficacité de détection. En effet, l'acceptance angulaire est donnée par $tg\ \alpha = \frac{d/2}{L}$ où d représente le diamètre du détecteur GMC et L la longueur du temps de vol. Pour détecter toutes les particules, le diamètre de la face du détecteur recevant les ions doit donc être supérieur à $2L\sqrt{\frac{E_o}{U}}$ si la source est ponctuelle. Dans ce montage, nous avons utilisé des galettes de 4 cm de diamètre. Prenons

un exemple : pour une longueur de temps de vol de 60 cm, une tension d'accélération de 10 kV, une énergie initiale des ions de 3 eV émis du centre de la cible (de 1 cm de diamètre), le diamètre des GMC ne permettra pas de détecter tous les ions, car celui-ci devrait être d'environ 5 cm.

- Cassures "en vol" de certaines molécules

Une molécule de masse M peut se casser en deux fragments m_1 et m_2, soit pendant l'espace d'accélération de longueur a , soit pendant l'espace libre de champ du temps de vol.
Dans le 1er cas, si la fragmentation s'effectue à une distance d_0 de la cible ($d_0<a$), en un ion m_1^+ et en une molécule neutre m_2 par exemple, ces deux masses vont se comporter de manière différente. La masse neutre m_2 ne subit plus d'accélération et conserve la vitesse que l'ion M avait déjà en ce point de rupture. La masse chargée m_1, quant à elle, va acquérir en plus de la vitesse de la molécule entière M, une vitesse propre dans le champ accélérateur qu'il lui reste à couvrir ($a-d_0$). On observe alors deux pics de temps de vol correspondant aux deux masses m_1 et m_2 (ou M). Si la molécule est métastable, la fragmentation peut se produire à différentes distances, engendrant des vitesses et donc des temps de vol différents, ce qui peut entraîner une distribution continue entre les pics de masse m_1, m_2 et M.

En ce qui concerne le 2ème cas, il n'existe plus d'effet d'accélération dans l'espace libre de champ du temps de vol, mais l'énergie interne de M se répartit entre les deux fragments, en énergie cinétique, qui s'ajoute à la vitesse propre de M, conservée par ceux-ci.

Les deux masses ont cependant des énergies assez voisines. On observe alors un élargissement de part et d'autre du pic de masse M, car la répartition en énergie est statistique. Toutefois, si la différence de temps entre les deux fragments est inférieure à la résolution en masse, on ne pourra détecter que la masse de plus grande vitesse, ce qui entraînera une disymétrie vers la gauche du pic de temps de vol.

- Présence de ^{13}C dans les molécules organiques

Pour les molécules organiques de masses élevées, la probabilité que l'isotope stable ^{13}C d'abondance isotopique 1,10% se substitue au ^{12}C, isotope stable plus important, peut devenir notable. Si la molécule possède N_1 atomes de carbone, on aura toutes les combinaisons possibles ($C^i_{N_1}$) plus ou moins probables, avec un, puis deux, puis trois ^{13}C, jusqu'à i ^{13}C, d'où la masse moyenne :

$$\overline{M}_{N_1} = \sum_{i}^{N_1} P_{(12)}^{N_1-i} \cdot P_{(13)}^{i} \cdot C^i_{N_1} \cdot (M_1 + i)$$

avec $P_{(12)}$ et $P_{(13)}$ les probabilités de détecter respectivement un ^{12}C et un ^{13}C.

Le pic de temps de vol sera alors une enveloppe de tous ces pics de masse distants de 1 uma, la résolution n'étant pas suffisante pour séparer toutes ces masses.

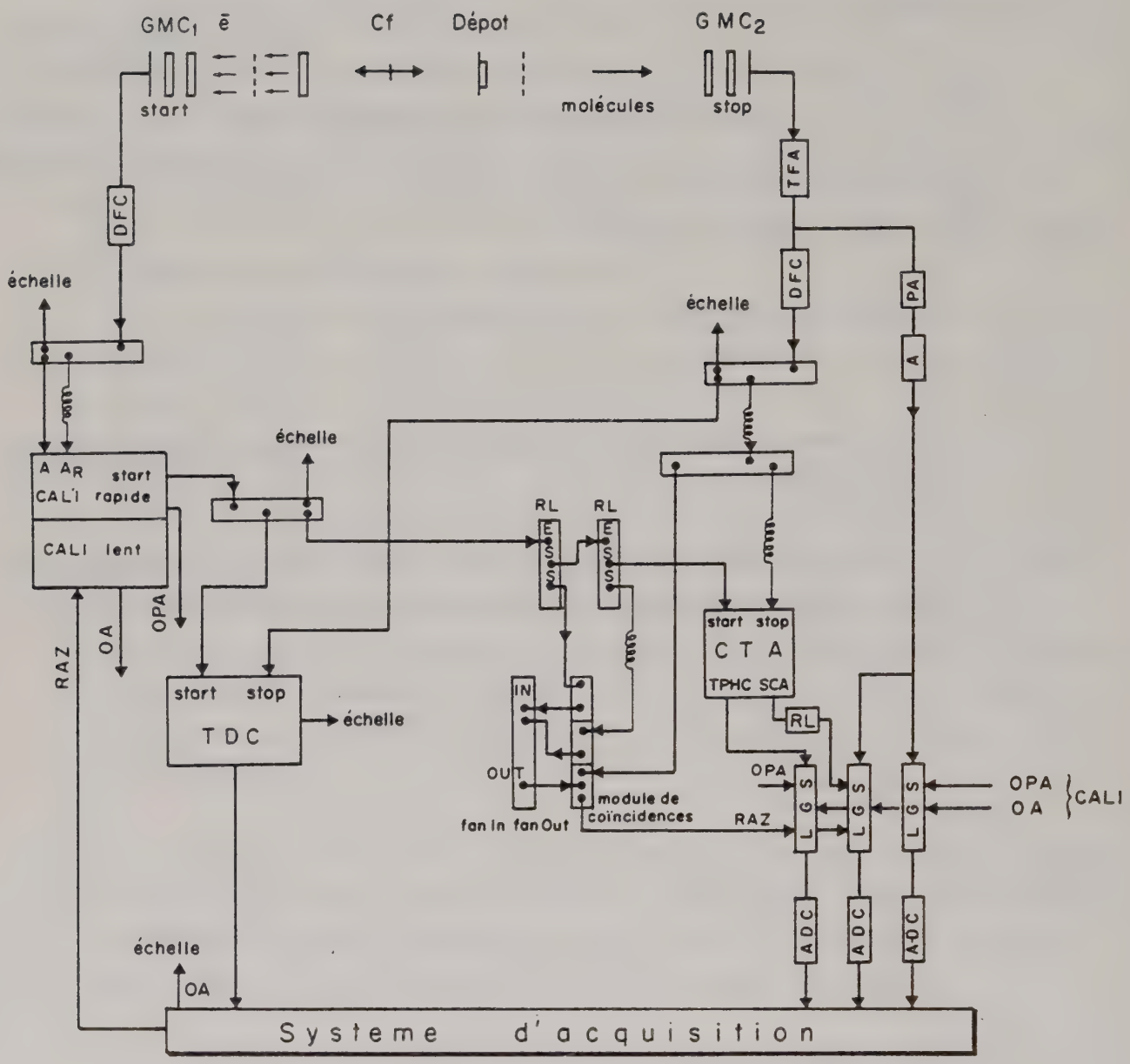

Figure 7 : Schéma du montage électronique pour les mesures corrélées.

II - ESSAIS POUR AMELIORER LA DETECTION D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES

Un montage électronique plus complexe, représenté sur la fig. 7, a été utilisé. En effet, en plus de la mesure du spectre de masse multistop en coïncidence avec une ou deux masses données, la mesure de l'amplitude des signaux de "stop" délivrés par les galettes de micro-canaux peut être effectuée grâce à une chaîne d'amplification linéaire. Ces signaux de sortie dépendent du nombre initial d'électrons et leurs amplitudes sont fonction de la nature, de la masse et de l'énergie des ions heurtant le détecteur, mais aussi, du nombre d'ions identiques arrivant simultanément.

Pour étudier plus particulièrement le spectre d'électrons en coïncidence avec une masse déterminée, un montage a été réalisé grâce à un convertisseur temps analogique (CTA) et des retards qui permettent d'ouvrir la porte linéaire correspondant au nombre d'électrons, dès que la masse considérée est présente.

On peut aussi mesurer la distribution du nombre d'ions différents en coïncidence ou non, avec un ion donné.

1°) Spectres d'amplitude des GMC en direct

Nous avons utilisé des échantillons de molécules organiques de Nigéricine, dont le spectre global est représenté sur la fig. 8. Les ions H^+, Na^+ et K^+, sont toujours présents et l'ion moléculaire associé à un atome de Sodium ($(M+Na)^+ = 747$) est très visible. La fig. (9a) montre le spectre d'amplitude dépendant du nombre d'électrons créés par l'impact de l'ion moléculaire de masse 747 sur la face d'entrée des GMC avec une tension d'accélération de 8 kV. Si l'on compare ce spectre à celui obtenu avec l'ion Na^+ (M=23) dans les mêmes conditions (fig. 10a), on observe une augmentation des grandes amplitudes pour le Sodium.

L'abscisse des courbes est donnée en millivolts.

Ces résultats sont en accord avec ceux de E. Niehuis (11), qui montrent que le rendement d'émission électronique d'une surface diminue quand la masse des ions augmente.

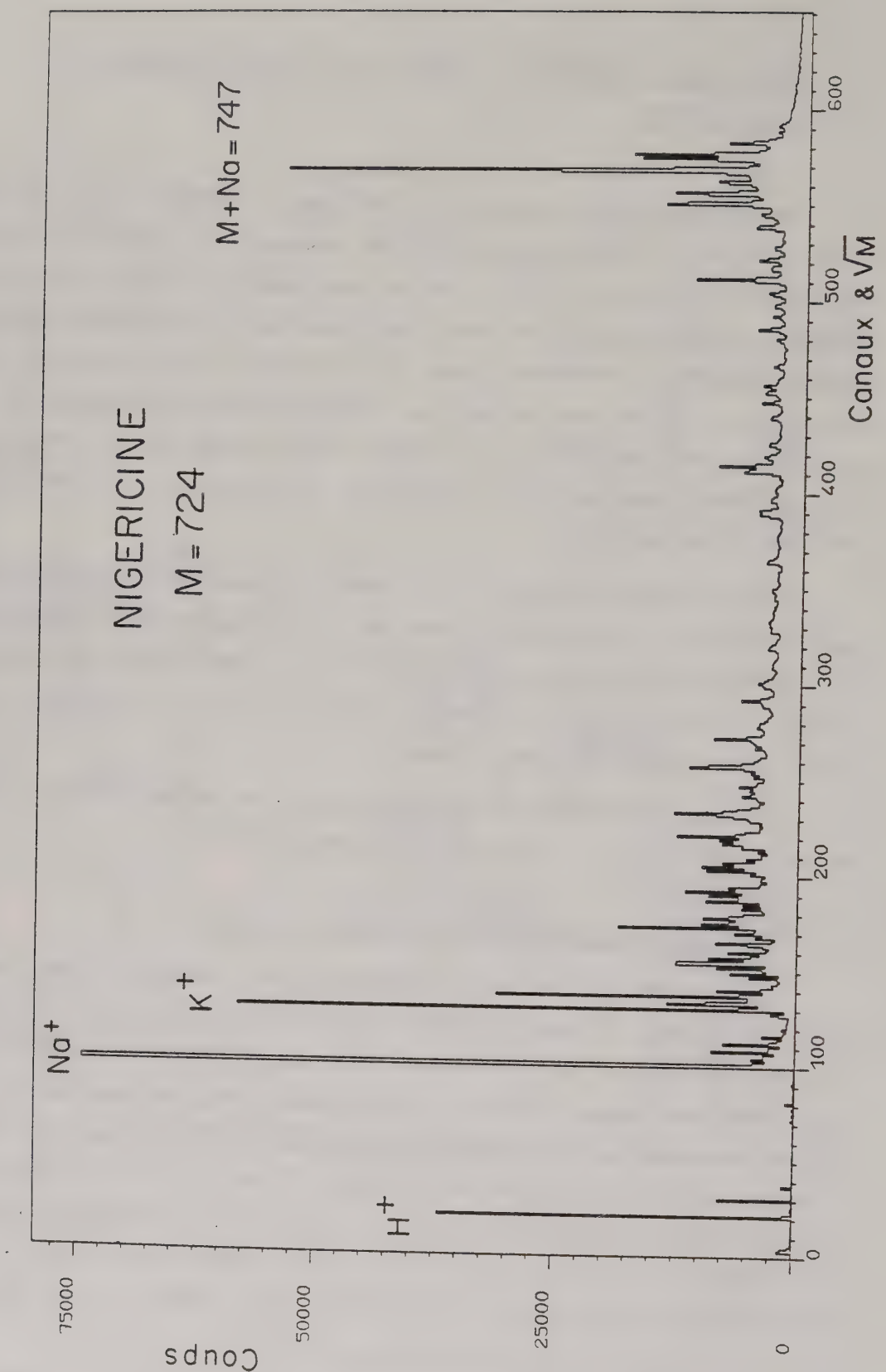

Figure 8 : *Spectre de masse par temps de vol pour la molécule Nigéricine avec M + Na = 747.*

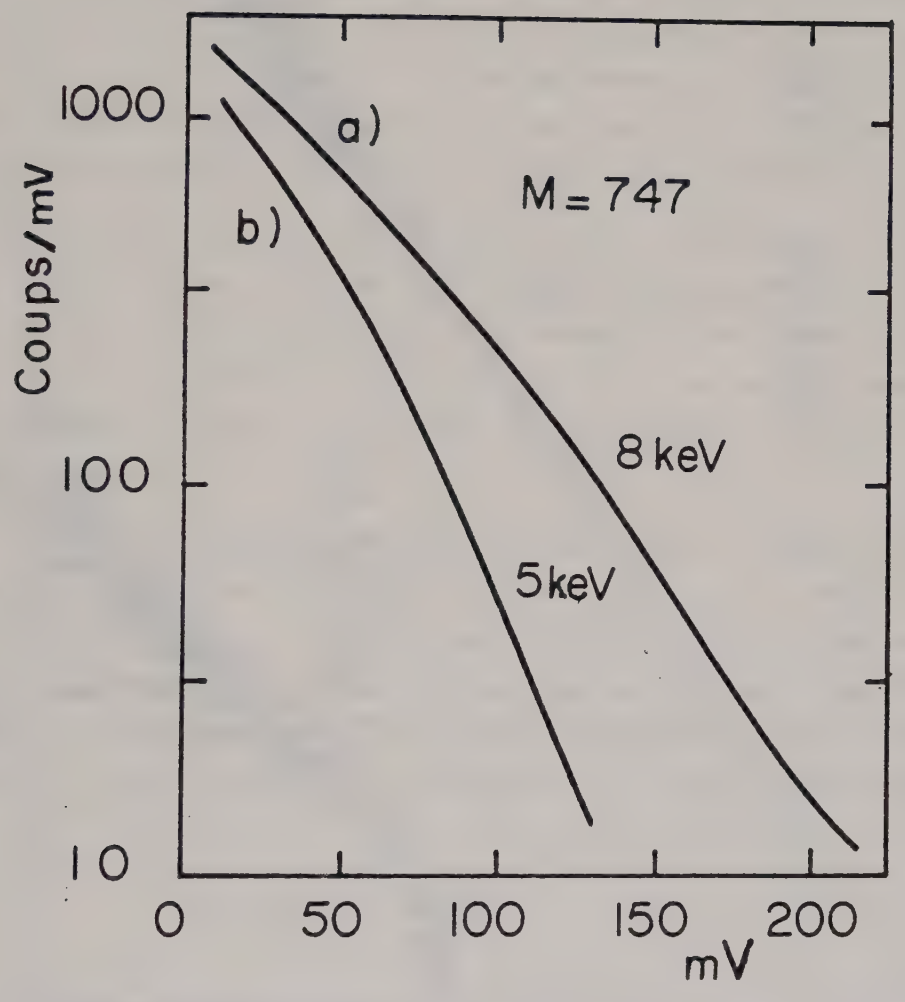

Figure 9 : *Distribution des hauteurs d'impulsions délivrées par les détecteurs microcanaux :*
a) sous l'impact de l'ion moléculaire 747 avec 8 keV.
b) sous l'impact de l'ion moléculaire 747 avec 5 keV.

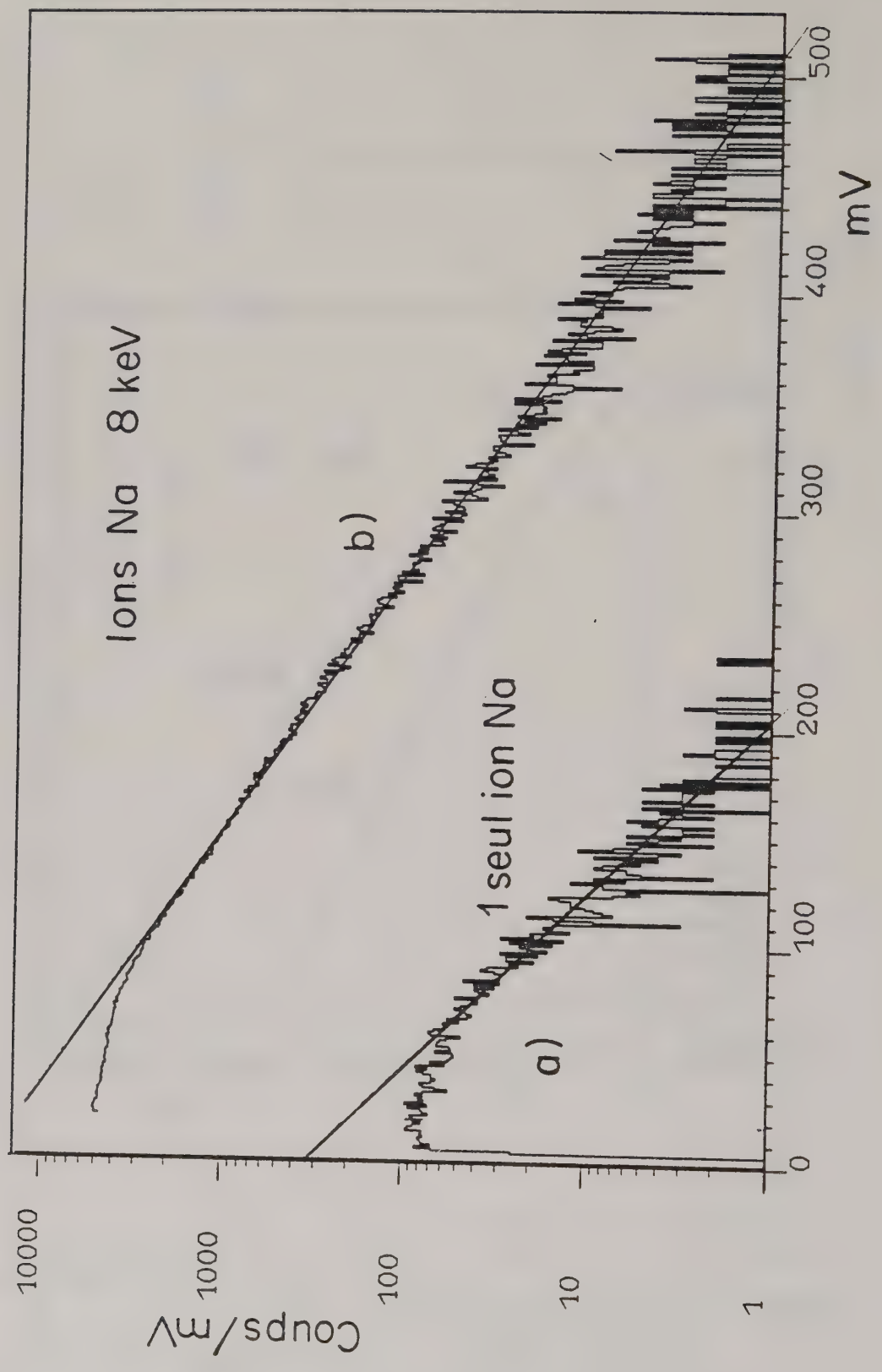

Figure 10 : *Distribution des hauteurs d'impulsion délivrées par les détecteurs microcanaux pour des ions Na^+ de 8 keV.*

a) L'ion Na (ou les ions Na) est/sont seul(s) dans le spectre.

b) L'ion Na (ou les ions Na) est/sont désorbé(s) simultanément avec d'autres masses.

Dans ces deux mesures, les conditions de coïncidence étaient que ces ions correspondent à un seul ion désorbé à chaque fois.

Si, maintenant, on considère le spectre d'amplitude correspondant au Sodium, mais en coïncidence avec d'autres masses, on constate (fig. 10b) que l'amplitude s'étend vers des valeurs plus élevées et que sa forme est différente. Dans le cas de désorption simultanée de plusieurs ions, il est probable qu'il existe également plusieurs ions Na^+ (donc indiscernables par nos mesures de temps de vol) qui heurtent en même temps le détecteur, délivrant une impulsion de sortie plus grande.

Pour des molécules de masses élevées, le rendement d'émission d'électrons dépend de l'énérgie cinétique de la molécule et par conséquent, de la vitesse de chacun des atomes qui, eux-mêmes, jouent un rôle dans la création d'électrons. La fig. 9 montre par exemple, la différence de hauteur d'impulsion qui existe entre un ion de 5keV et de 8 keV.

On constate donc que la détection de masses élevées est très dépendante de la hauteur d'impulsion délivrée par les GMC et par conséquent, du seuil inférieur des discriminateurs à fraction constante (DFC). Ceci est illustré par les courbes de rendements relatifs des masses 23 et 747, en fonction du seuil inférieur du DFC de Pouthas (fig. 11), qui montrent que la masse 747 est plus affectée que Na.

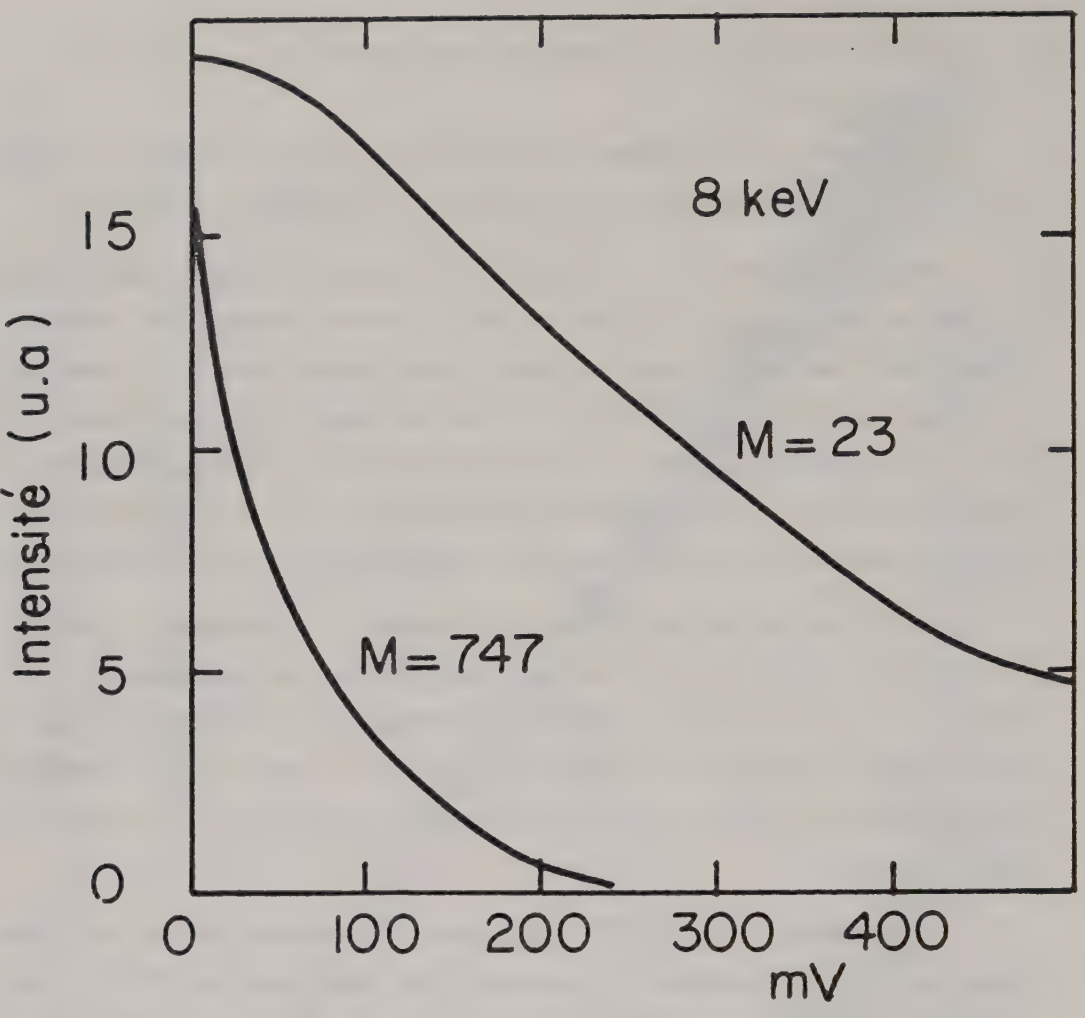

Figure 11 : Rendement de détection globale de l'ion moléculaire 747 et de l'ion atomique 23 en fonction du seuil du discriminateur à fraction constante en millivolts.

2°) Amplification de l'amplitude du signal des GMC par l'utilisation d'une surface "électro-émissive"

Pour améliorer la détection des masses lourdes, il faut alors essayer d'augmenter le nombre d'électrons primaires. Ceci a été réalisé grâce au montage de la figure 3B. Les ions moléculaires, au lieu de heurter directement les GMC, génèrent des électrons sur une surface émissive à -1 kV. Ces électrons sont alors accélérés par une grille portée à la masse, placée à 5mm, puis défléchis par un champ magnétique sur les GMC. Dans ce montage provisoire, la déflexion à 90° seulement entraîne une légère dispersion de temps puisque toutes les trajectoires d'électrons ne sont pas identiques, mais un montage définitif isochrone, avec une déflexion à 180° par un champ magnétique, est en préparation.

La figure 12 montre la comparaison des spectres d'amplitude pour l'ion 747 de 5 keV, détecté directement ou par réflexion des électrons sur une surface de CsI.

Les rendements de détection pour des masses élevées sont alors beaucoup moins sensibles au seuil inférieur du DFC, comme le montrent les fig. 13a et 13b pour M=747 de 5 et 3 keV respectivement. La détection de molécules encore plus lourdes doit donc être améliorée grâce à ce dispositif.

Différentes surfaces émissives ont été testées, telles que MgO, Al, Ni, Cu-Be et CsI. C'est la feuille d'Al qui a été retenue par raison de commodité, bien que les cibles de MgO et de CsI aient un rendement d'émission un peu meilleur.

3°) Multiplicité de désorption

Avec le convertisseur temps digital, il est possible, comme nous l'avons déjà dit, d'observer la multiplicité de désorption globale ou en coïncidence avec une ou plusieurs masses. Des exemples de distribution des ions différents désorbés simultanément à partir d'un même signal de départ, sont représentés sur la fig. 14. La désorption de la masse 747 peut être accompagnée de 30 autres ions différents, avec la valeur moyenne se situant vers le 10ème "stop" (fig. 14a). Il en est de même pour Na^+ (fig. 14b), ainsi que pour H^+.

Il a été, de plus, sélectionné une fenêtre de temps de vol sur une zone de spectre où il n'apparaissait pas de pic (zone dite "de bruit de fond") et l'on remarque l'existence d'une distribution analogue (fig. 14c).

Puisqu'il s'agit de signaux "stop" d'origines diverses, certains doivent être en coïncidence, soit avec les ions moléculaires, soit avec H^+, Na^+, K^+, d'autres doivent correspondre à des coïncidences fortuites dont la probabilité n'est pas nulle dans la fenêtre du C.T.D. de 16 µs minimum. Ceci contribue à l'existence des 1, 2, 3, "stops" dans cette distribution de bruit de fond et peut expliquer la remontée des 1 et 2 "stops".

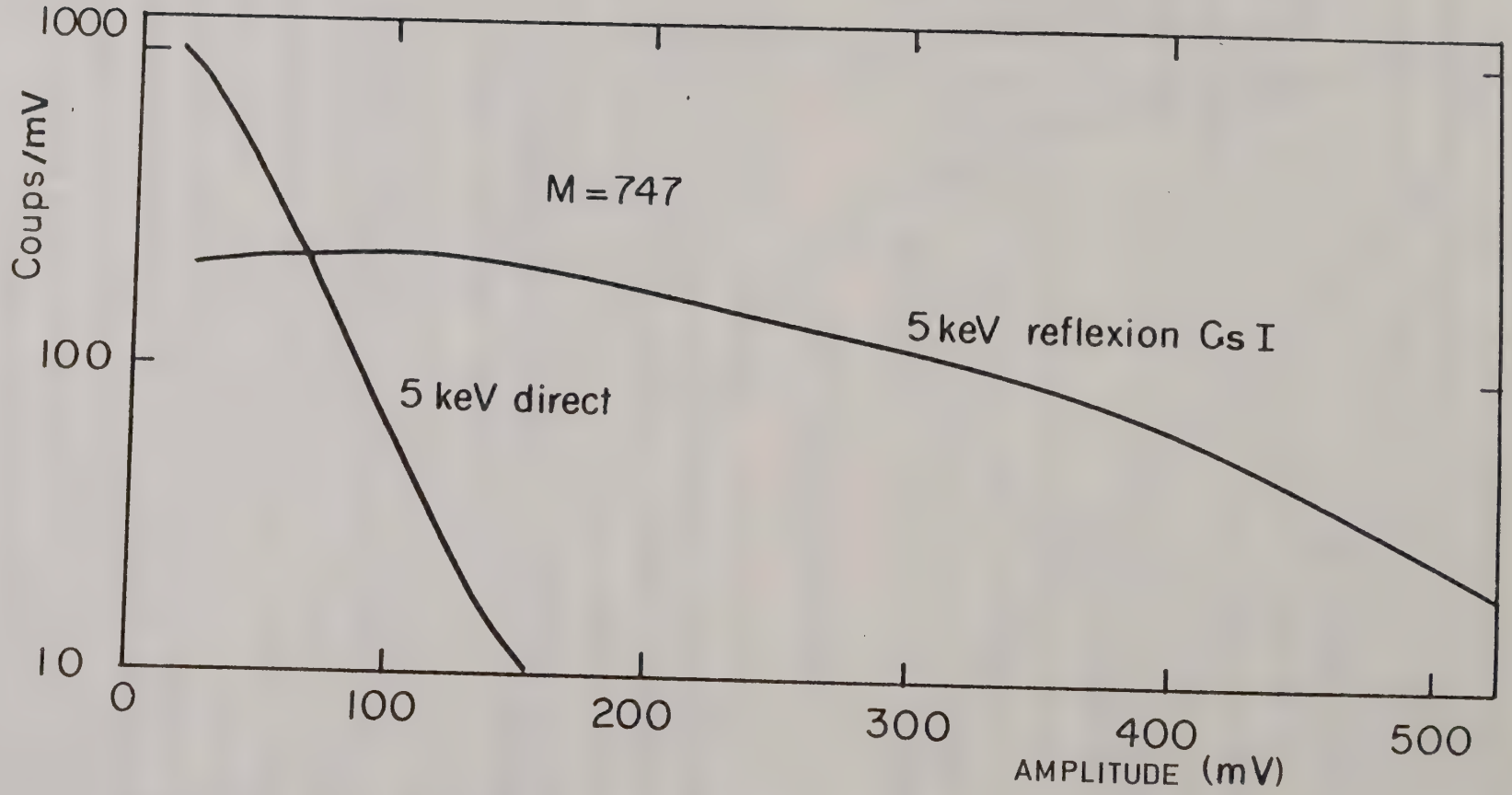

Figure 12 : *Distribution des hauteurs d'impulsions pour les ions moléculaires de masse 747.*

a) Lorsque l'ion heurte directement la face d'entrée de la première galette microcanaux.

b) Lorsque l'ion heurte une surface émettrice d'électrons. Les électrons sont défléchis ensuite vers le même montage de galettes microcanaux fonctionnant dans les mêmes conditions que a) (voir fig. 3).

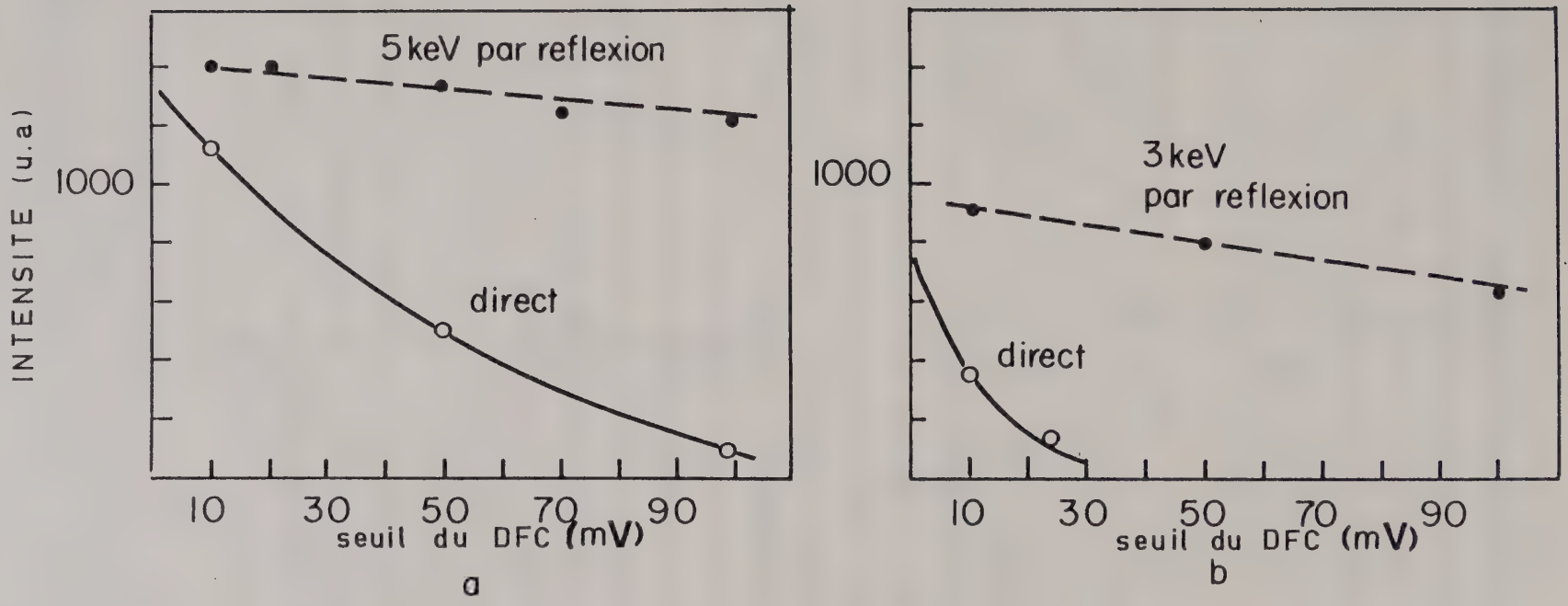

Figure 13 : Rendement de détection des ions moléculaires de masse 747 en fonction du seuil du discriminateur à fraction constante en millivolts

a) d'énergie 5 keV en détection directe et par collection d'électrons (réflexion) ,

b) d'énergie 3 keV en détection directe et par collection d'électrons (réflexion).

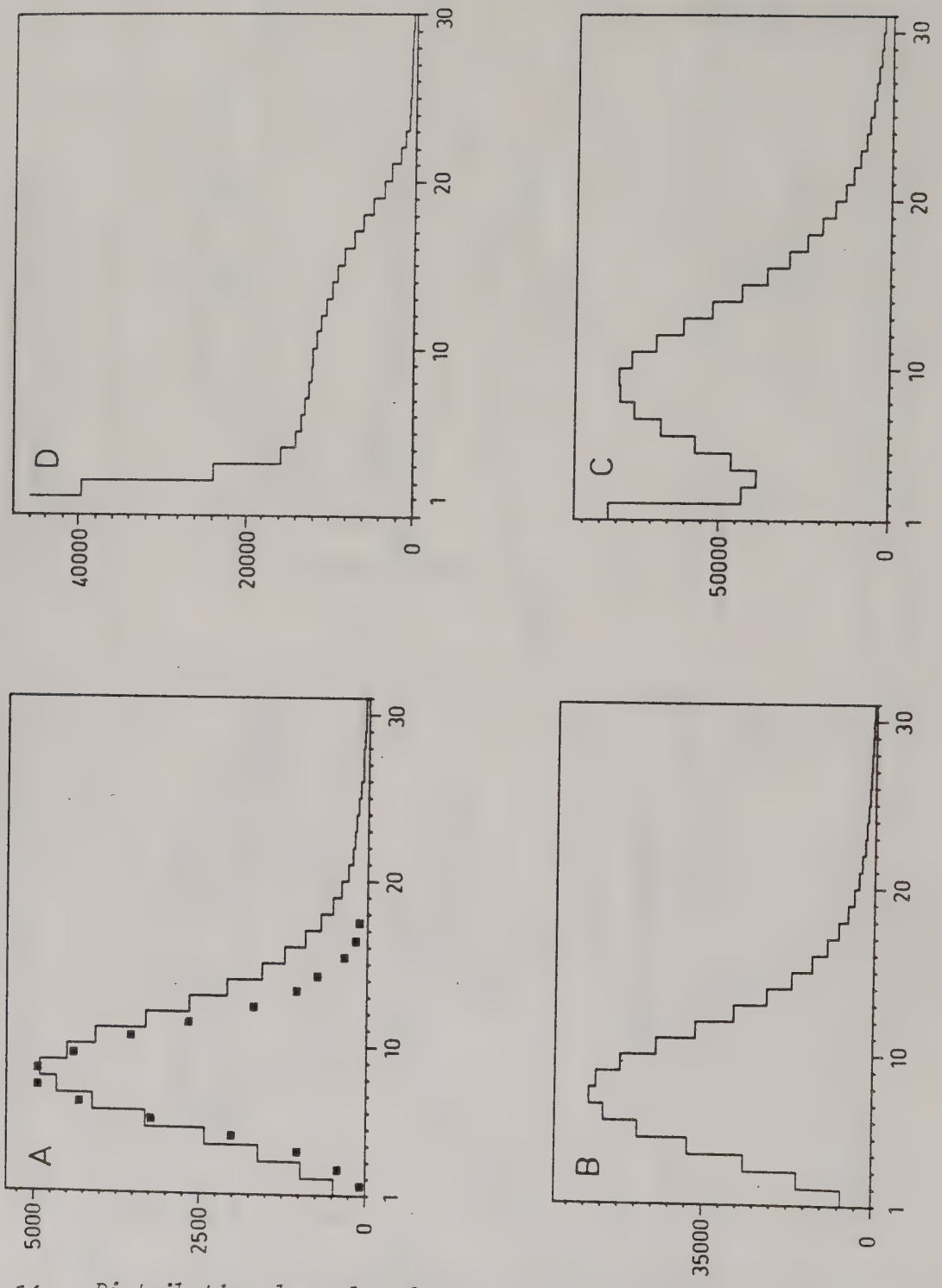

Figure 14 : Distribution du nombre d'ions différents détectés par fragment de fission (de 1 à 31 stops),

A) en coïncidence avec l'ion moléculaire 747. Les traits en pointillés correspondent à une distribution de Poisson calculée avec un nombre moyen $\mu=8$;

B) en coïncidence avec l'ion atomique Na^+ ;

C) en coïncidence avec des évènements dans une fenêtre de "bruit de fond" ;

D) totale.

Enfin, un exemple de distribution totale incluant tous les "stops", c'est-à-dire, les fragments de fission n'entraînant aucune désorption (30% des cas dans le présent montage et l'échantillon analysé), est présenté sur la fig. 14d. Il y a donc un certain nombre de 0 "stop", suivi d'une décroissance quasi exponentielle d'évènements à 1, 2, 3, 4, "stops", qui sont confondus avec les vrais évènements corrélés. De ce fait, il y a pour la distribution, une forme apparente différente, qui est décalée vers les nombres de "stops" plus petits.

Avec une distribution de type Poisson ($P = \frac{\mu^n e^{-\mu}}{n!}$, avec n le nombre de "stops" de 1 à 31 et μ la valeur moyenne égale à 8, dans notre cas), on peut calculer les courbes en pointillés reportées dans la fig. 14. On remarque que la distribution expérimentale ne suit plus la distribution de Poisson pour n>13. Mais, de toute façon, cette distribution expérimentale ne représente pas l'image exacte de la multiplicité, car l'efficacité de détection des GMC étant de 60% pour des ions moléculaires de masse inférieure à 1000 avec des énergies de 10 keV, et le produit facteur de transmission - facteur d'efficacité géométrique étant de 80%, on atteint une valeur proche de 50% pour l'efficacité globale.

De plus, les ions de mêmes masses, donc indiscernables du point de vue de la mesure du temps de vol, peuvent posséder une multiplicité propre. Par exemple, pour des ions de Na^+, désorbés simultanément, leur probabilité de détection va être accrue par rapport à d'autres ions plus difficiles à ioniser et à désorber. L'interprétation des courbes expérimentales de multiplicité est donc complexe et des expériences appropriées sont actuellement en cours à ce sujet.

Ces courbes montrent cependant que la probabilité de détecter 20 ions simultanément est égale à celle de n'en recueillir qu'un et que, donc, l'utilisation d'un système multistop est indispensable.

III - QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION DE LA METHODE

Cette méthode permet donc, comme nous l'avons dit, d'identifier des masses moléculaires élevées.

Les masses provenant des fragmentations caractéristiques des composés sont aussi présentes dans les spectres. Elles permettent de vérifier et parfois même, de découvrir les structures de molécules complexes.

Il existe d'autres méthodes basées sur le bombardement par des ions de faible énergie (SIMS) (12) ou sur le bombardement par des atomes neutres de quelques keV, également (FAB) (13) ou bien encore, la désorption par laser (14), qui conduisent aussi à la désorption et à l'ionisation de molécules non volatiles et instables thermiquement, déposées en faibles quantités.

Toutes ces méthodes sont plus ou moins complémentaires et présentent des avantages selon le type de molécules étudiées.

Dans les mesures par temps de vol, le temps assez court d'accélération (<200 nsec pour une masse 3000) permet de conserver la molécule intacte. Une fois la vitesse totale acquise, une éventuelle fragmentation affectera peu la mesure du temps de vol.

Par contre, avec les autres techniques, la molécule doit rester intacte jusqu'à l'instant de sa détection, qui a lieu plusieurs dizaines de microsecondes après l'ionisation, ce qui peut limiter l'observation de certains ions moléculaires instables.

On observe que les intensités relatives des pics varient selon la technique et que certains pics disparaissent même complètement. On obtient généralement une meilleure reproductibilité avec la méthode du ^{252}Cf. Un des autres avantages de cette méthode est qu'elle n'est pas destructive, ce qui est intéressant lorsque les échantillons ont nécessité des préparations longues et coûteuses.

Un des inconvénients majeurs est cependant la faible résolution en masse, qui empêche des études fines de structure de molécules. Il y aurait lieu, d'autre part, d'améliorer la préparation des dépôts solides de molécules, qui sont réalisés par une technique d'électrospray de

quelques $\mu g/cm^2$ de matière sur une feuille de mylar aluminisé. Pour certaines molécules, le succès de l'analyse en masse peut dépendre de la qualité de cette préparation.

1°) Type d'ions formés

Au cours de la désorption, les molécules vont s'ioniser positivement ou négativement et seront accélérées selon le potentiel appliqué.

La fig. 15 montre un exemple de spectre d'ions positifs pour les molécules biologiques d'Adénosine. L'ion moléculaire M=267 n'est pas présent en tant que tel, mais associé à un atome d'Hydrogène ($(M+H^+) = 268$) ou de Sodium ($(M+Na)^+ = 290$).

Ce phénomène d'attachement d'un atome à la molécule est très fréquent en spectrométrie de masse moléculaire.

En général, dans les spectres, on observe, outre l'ion moléculaire M^+, les ions $(M+H)^+$, $(M+Na)^+$, $(M+K)^+$, $(M+2Na-H)^+$ ... selon les cas ; ou, si l'on collecte les ions négatifs, M^- ou $(M-H)^-$.

On ne peut expliquer totalement le mécanisme de formation de ces entités, mais certaines expériences tendraient à prouver que cela se produit en phase gazeuse à la surface de la cible, près de la trace induite par les produits de fission du ^{252}Cf.

R.W. Röllgen et al. (15) ont étudié ces phénomènes dans le cas de dépôts salins.

Nous allons maintenant donner succintement quelques exemples, pour montrer la variété des applications.

2°) Antibiotiques ionophores

Les antibiotiques ionophores sont des polyéthers carboxyliques d'intérêt biologique, qui peuvent transporter des cations à travers la membrane des cellules.

En collaboration avec J.C. Tabet, du Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Polytechnique, un travail d'identification de ces molécules, par spectrométrie de masse, a été entrepris (16). Un certain

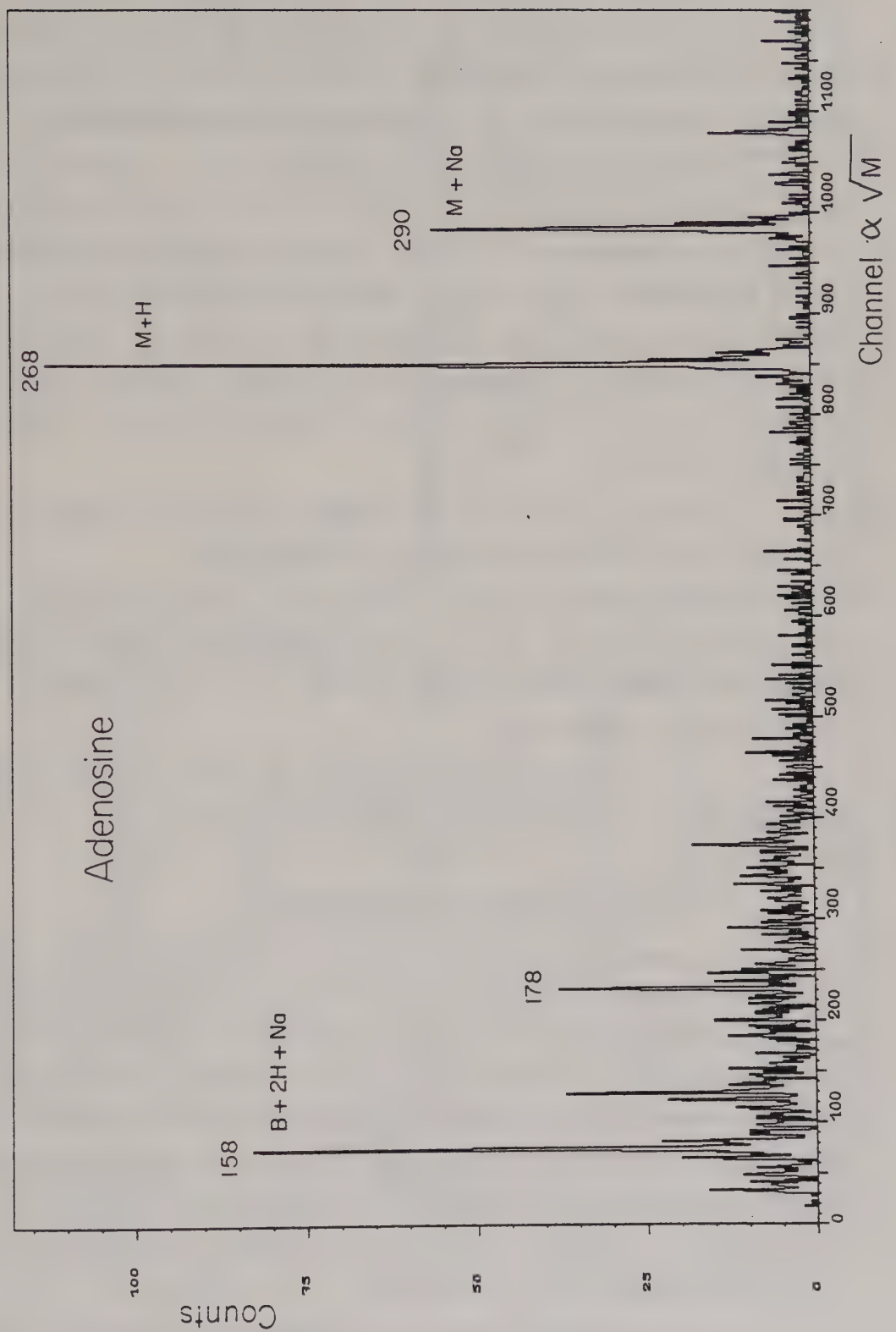

Figure 15 : *Spectre de masse par temps de vol des ions positifs d'un dépôt d'Adénosine.*

nombre de molécules différentes ont été préparées au Laboratoire de chimie organique biologique de l'université de Clermont-Ferrand. Après avoir été filtrées et traitées à l'alcool, elles ont été isolées du Mycélium, puis purifiées par un processus chromatographique.

A titre d'exemple, nous présentons sur la fig. 16, les spectres de masses d'ions positifs et négatifs pour les molécules de Nigéricine (M=724) et de Grisorixine (M=708). Ces deux molécules ne diffèrent que par un groupement CH_2OH (dans le cas de la Nigéricine) et CH_3 (dans le cas de la Grisorixine). La différence de 16 unités de masse dans le poids moléculaire est confirmée par la présence des pics de $(M+Na)^+$ et $(M+K)^+$ à $m/_Z$ = 747 et 763 pour la Nigéricine et à $m/_Z$ = 731 et 747 pour la Grisorixine.

De plus, le pic de l'ion négatif $(M-H)^-$ est intense et permet d'identifier la masse moléculaire sans ambigüité.

Par contre, les pics intenses à $m/_Z$ = 397 et 481 sont identiques pour les deux spectres, car ils correspondent dans les deux cas, à la cassure des mêmes liaisons (voir sur fig. 16) et aux fragments des molécules qui sont similaires.

Les pics à $m/_Z$ = 707 (fig. 16a) et 691 (fig. 16b) quant à eux, proviennent de la perte de H_2O par l'ion moléculaire MH^+.

3°) Antibiotiques aminoglycosidiques

Un autre exemple est donné par la détermination de la masse de molécules provenant de produits purifiés et séparés chimiquement à partir de souches constituées de microorganismes (les streptomyces fradiae) (Basidromycètes), recueillis sur le sol de HABAC (Nord Vietnam) et pour lesquels, des propriétés antibiotiques avaient été observées (17). La nature de ces molécules était inconnue, mais des mesures spectroscopiques de Résonnance magnétique nucléaire du proton et du Carbone 13, effectuées par ailleurs, laissaient supposer une structure équivalente à celle de la molécule connue de la Néomycine.

Cette molécule, issue de la Dékamycine, comporte en fait deux isomères (Néomycine B et C) qui diffèrent par la position axiale ou équatoriale d'un groupement CH_2NH_2 sur un cycle (5C-10).

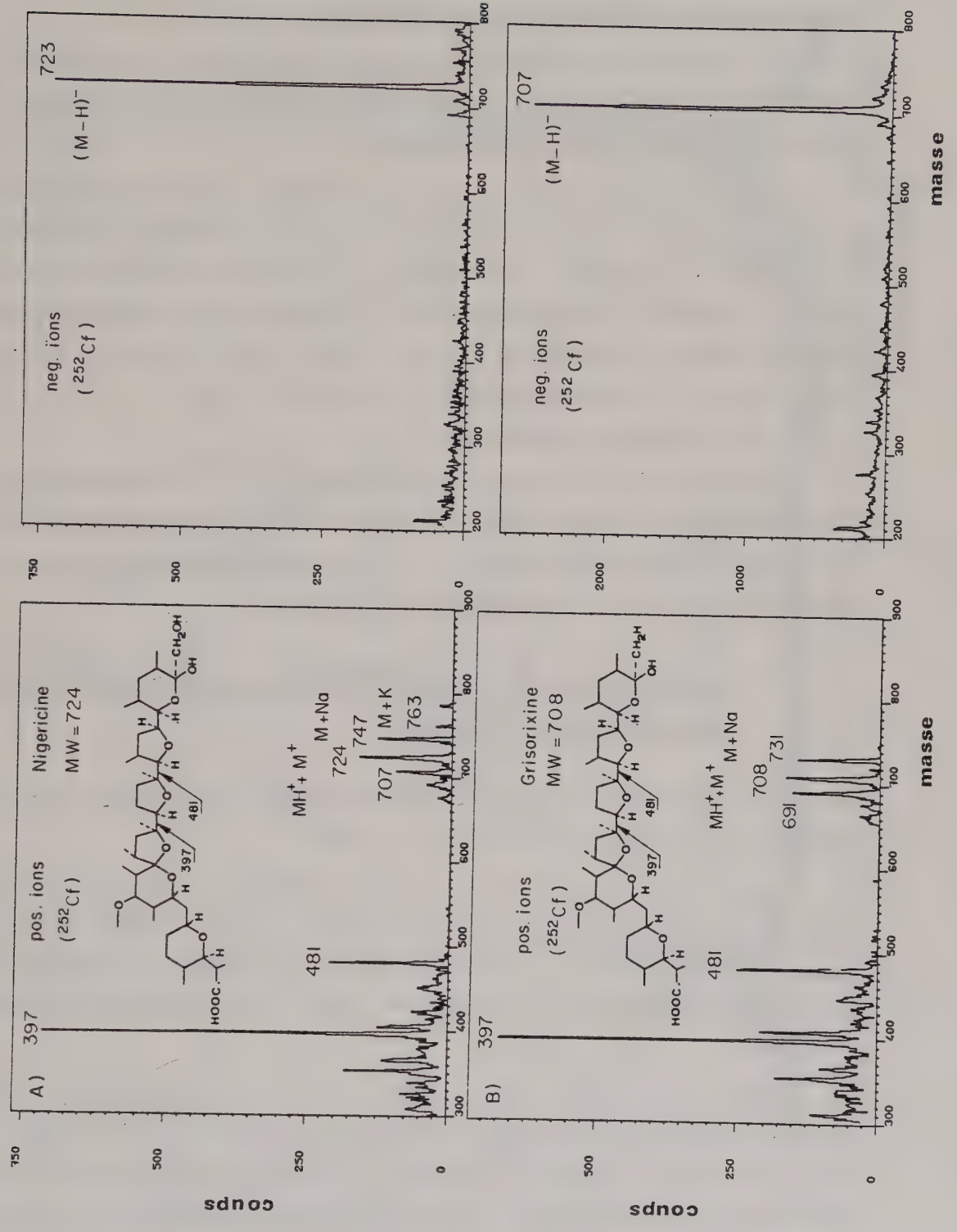

Figure 16 : *Spectre de masse des ions positifs et négatifs a) de Nigéricine et b) de Grisorixine*

Les composés issus des streptomyces fradiae ont donc été séparés par chromatographie liquide à haute performance.

Les spectres de masse ont ensuite été mesurés sur différents échantillons : produit brut, N acétylé, peracétylé, N peracétylé, pour chaque type de molécules isolées.

Les groupements acétyls ne se substituant qu'aux hydrogènes mobiles de façon sélective, selon la réaction chimique employée, une identification a donc été possible. Par exemple, le spectre de la fig. 17 représente un composé N, peracétylé, où l'on remarque la présence de deux pics principaux, distants de 16 uma (1183 et 1199), qui sont les ions $(M+Na)^+$ et $(M+K^+)$ conduisant donc à la valeur 1183 - 23 = 1199 - 39 = 1160 pour la masse moléculaire.

Ces mesures ont fourni la preuve définitive de l'existence de la molécule néomycine comme produit de base dans les streptomyces fradiae. Ces antibiotiques pourront ainsi, par la suite, être obtenus plus facilement à partir de ces substances naturelles.

4°) Modifications des acides nucléiques par des hydrocarbures polycycliques cancérogènes

Ce travail est issu d'une collaboration avec le Groupe de biophysique de l'Institut Curie (Pr. P. Vigny).

Il s'agit de repérer au sein de la molécule d'ADN, le site de fixation privilégié de produits cancérogènes, comme le Benzopyrène, l'acétylaminofluorène, ... (18). En effet, ces agents peuvent se fixer par liaisons chimiques spécifiquement sur un des nucléosides composant l'ADN.

Ces modifications introduisent alors des changements et parfois même, des détériorations dans le code génétique. Or, il est généralement admis que de telles altérations sont les premières étapes dans les mutations et par conséquent, dans le mécanisme complexe de l'induction du cancer.

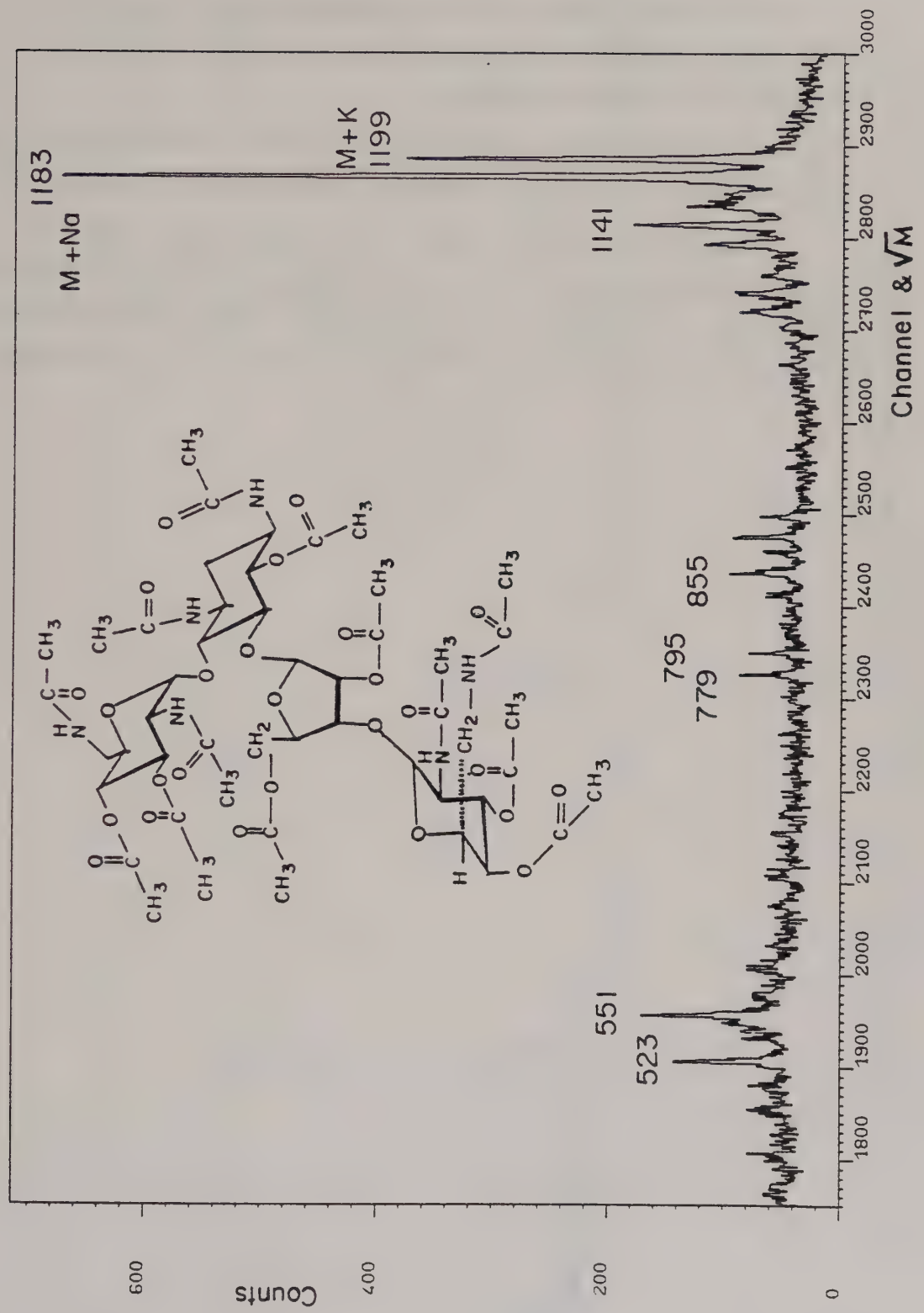

Figure 17 : Spectre de masse par temps de vol de Néomycine B, N peracétylé.

Il faut donc identifier le nucléoside qui est impliqué dans la modification, connaître la nature de la modification chimique et la structure du nucléoside modifié.

Le spectre de masse du composé formé par la réaction de l'acétylaminofluorène avec l'ADN in vitro est représenté sur la fig. 18.

Le nucléoside le plus léger (la cytidine) étant séparé de 40 unités de masse du plus lourd (la guanosine), l'ion quasimoléculaire $(M-H)^-$ = 487 des nucléosides modifiés nous indique immédiatement qu'il provient de l'attachement de l'agent cancérogène sur la guanosine.

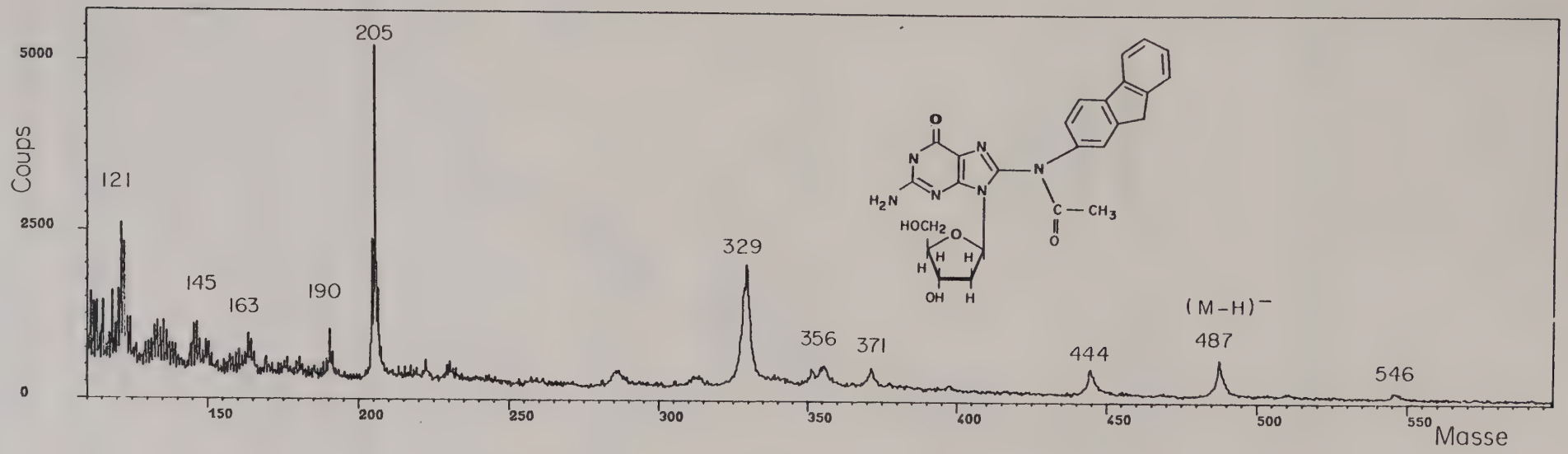

Figure 18 : Spectre de masse par temps de vol de l'Acétylaminofluorène fixé sur un nucléoside de l'ADN.

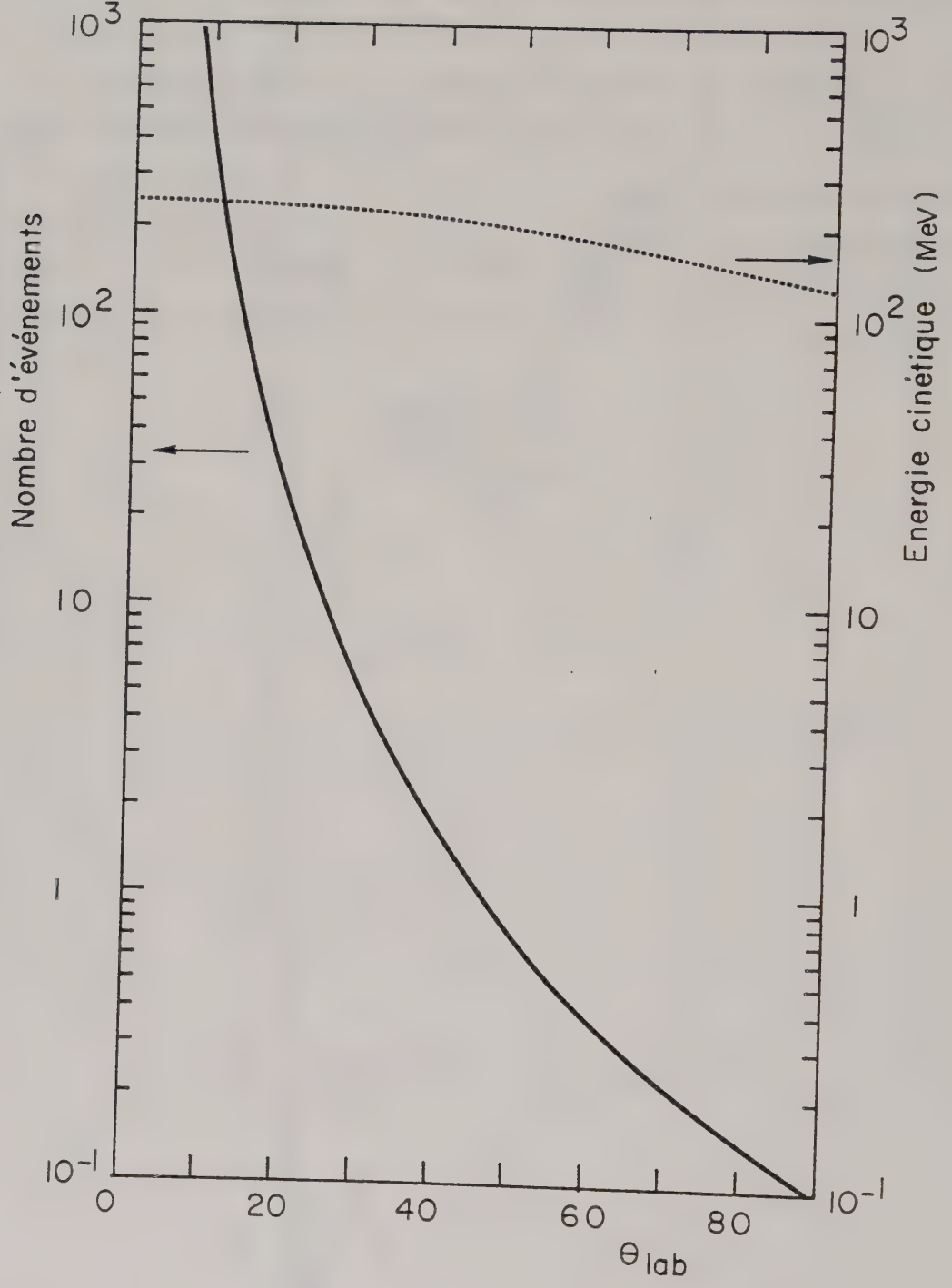

Figure 19 : —— *Variation de la section efficace de diffusion (nombre d'évènements) pour le système Cu + Au en fonction de l'angle θ de diffusion dans le laboratoire.*

---- *Variation de l'énergie cinétique du projectile en fonction du même angle θ .*

CHAPITRE 2 : CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES MÉCANISMES INDUISANT LES PROCESSUS DE DÉSORPTION .

L'étude des mécanismes de désorption peut s'effectuer à l'aide de faisceaux d'ions lourds. L'avantage de ces faisceaux sur les fragments de fission est qu'ils sont monoénergétiques et l'on peut donc choisir l'énergie et la nature de l'ion.

Différentes expériences ont ainsi été réalisées avec des faisceaux de ^{63}Cu, de ^{84}Kr et d'^{109}Ag, délivrés par l'ensemble accélérateur ALICE de l'I.P.N. d'Orsay.

Afin de faire varier la vitesse des ions incidents dans une gamme comprise entre 0,3 et 3 cm/ns, on interpose sur le trajet du faisceau différents ralentisseurs d'Aluminium d'épaisseur variable.

L'utilisation de la diffusion élastique permet en outre, en faisant simplement varier l'angle de diffusion, de modifier le flux et l'énergie de bombardement des ions. Un exemple de variation d'intensité et d'énergie en fonction de l'angle est présenté sur la fig. 19 pour des projectiles de ^{63}Cu de 250 MeV d'énergie initiale, avec une intensité de $0,37 \times 10^{10}$ particules par seconde, bombardant une cible d'Or de 200 $\mu g/cm^2$.

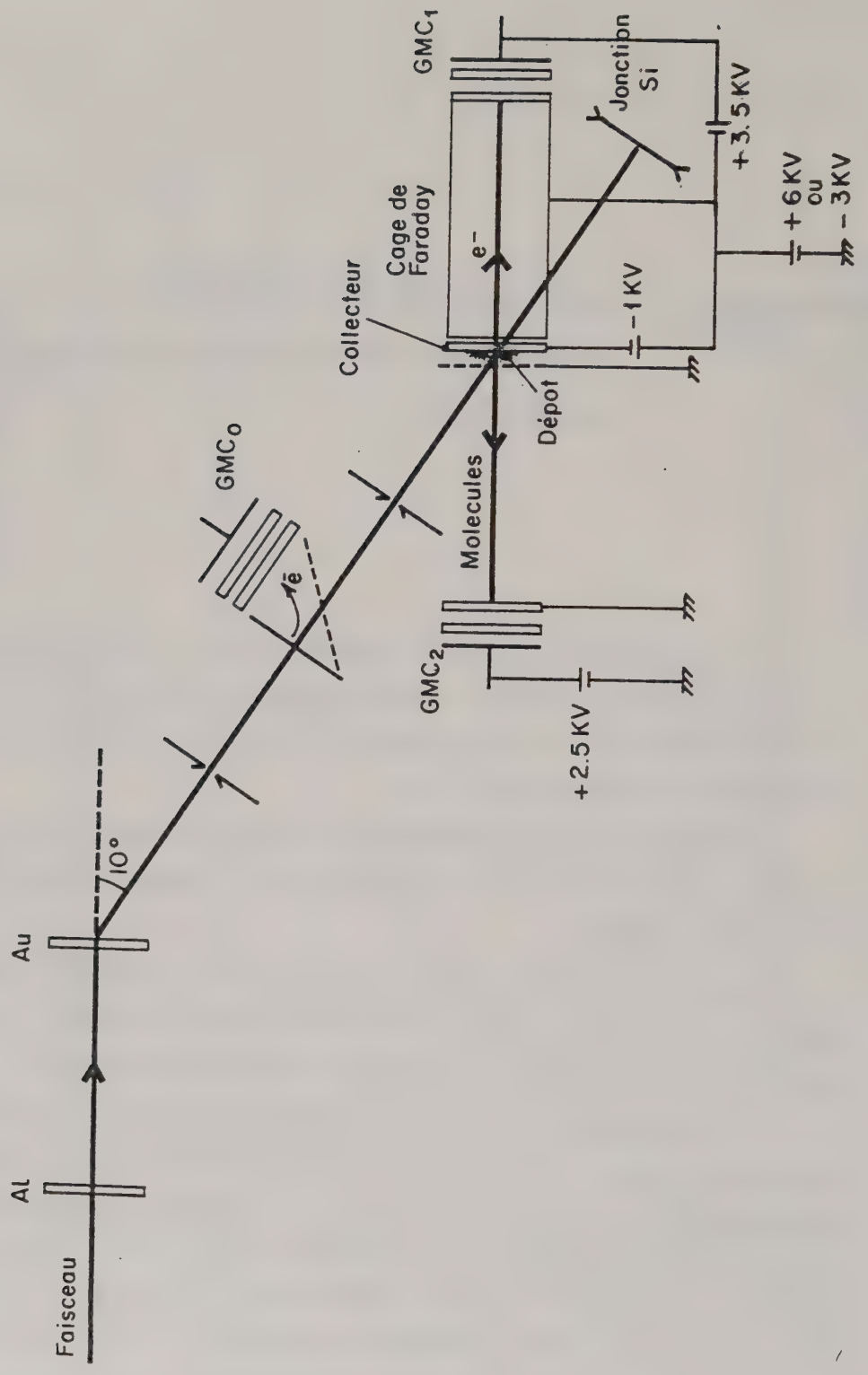

Figure 20 : *Schéma du dispositif expérimental pour les expériences sur faisceau d'accélérateur.*

Les ions de Cu, de Kr et d'Ag, utilisés dans nos expériences, étaient ainsi diffusés par une cible mince d'Or. L'angle choisi de 10° permettait d'obtenir dans nos conditions expérimentales, de l'ordre de 10^2 à 10^3 ions incidents par seconde, sans diminuer notablement l'énergie initiale.

I - METHODE EXPERIMENTALE

1°) Dispositif expérimental

Le principe du dispositif expérimental est représenté sur la fig. 20. Après la cible de diffusion, les ions pénétrent dans la chambre de réaction proprement dite, où sont situés les différents détecteurs.

Un pompage cryogénique assure dans cette enceinte, un vide de 10^{-6} torr.

L'essentiel de l'ensemble de détection est constitué de galettes de microcanaux qui permettent de mesurer différents temps de vol :

- un temps de vol pour déterminer avec précision l'énergie des ions du faisceau primaire,
- un temps de vol permettant d'identifier en masse les ions secondaires désorbés.

Chaque mesure de temps de vol (TV) nécessite la présence de deux détecteurs, l'un délivrant le signal de "départ" ou "start", l'autre, le signal d'arrivée ou "stop".

Le premier jeu de galettes, que je nommerai par la suite GMC_o (voir fig. 20), est situé à l'entrée de la chambre à réaction et déclenche la mesure du temps de vol du faisceau diffusé.

Les ions primaires qui arrivent dans la chambre traversent une feuille mince d'Aluminium, génèrant ainsi des électrons secondaires qui sont accélérés et défléchis électrostatiquement vers les galettes de microcanaux GMC_o placées perpendiculairement à la feuille d'Aluminium.

Les ions bombardent ensuite la substance à étudier, déposée sur une feuille d'Aluminium de 200 $\mu g/cm^2$ d'épaisseur.

Deux collimateurs placés de part et d'autre de ce détecteur permettent de limiter la surface d'impact des ions primaires sur la cible.

Lors de la traversée de la cible, les ions primaires arrachent des électrons qui sont accélérés par un potentiel électrostatique appliqué derrière la cible. Ces électrons déclenchent dans un deuxième ensemble de galettes, notées GMC_1, le signal de stop du TV faisceau (TV 1).

Ce signal sert également à déclencher le début de la mesure du temps de vol, permettant de déterminer la masse des molécules désorbées.

Les ions moléculaires désorbés sont alors accélérés par un champ électrostatique de quelques kV, établi entre la cible et une grille placée à 4 mm. Après cet espace d'accélération, les molécules parcourent une longueur de 14 cm avant d'être arrêtées dans un troisième jeu de galettes de microcanaux (GMC_2), qui délivre le signal de stop de ce dernier temps de vol.

En outre, dans la chambre, nous avons placé dans l'axe du faisceau diffusé, une jonction à barrière de surface, qui permet de mesurer l'énergie des ions primaires qui ont traversé la cible. Nous verrons l'intérêt de ce détecteur dans le paragraphe suivant.

2°) Originalité et intérêt du montage

a) Les différents potentiels électrostatiques.

Au cours du bombardement, il y a désorption d'ions positifs et négatifs.

Nous avons conçu tous nos potentiels d'accélération électrostatique de manière à pouvoir étudier ces deux types de désorption en faisant le minimum de modifications.

Ceci nous a conduit à porter le collecteur sur lequel est situé le dépôt, à la haute tension.

Le champ accélérateur pour les électrons est obtenu à l'aide d'une grille portée à un potentiel de +800 volts par rapport à ce collecteur.

Les molécules désorbées nécessitent un champ accélérateur plus important, obtenu en plaçant une grille reliée à la masse à quelques mm du collecteur.

Le chaînage en série des différentes alimentations haute tension permet (voir fig. 20) de passer de l'étude des ions moléculaires positifs à celle des ions négatifs en changeant uniquement la tension appliquée au collecteur (respectivement +6kV et -3kV).

Ce montage pose néanmoins un certain nombre de problèmes pratiques. En effet, la face d'entrée de la première galette de GMC_1 se trouve portée à la haute tension et le transport des électrons entre le collecteur et cette face d'entrée est protégé par une cage de Faraday portée au même potentiel.

Pour éviter les influences électrostatiques entre les deux systèmes de part et d'autre du collecteur, une plaque d'Aluminium verticale portée à un potentiel nul, sépare la chambre en deux au niveau de la cible.

b) Les différents temps de vol

Lors de la collection d'ions secondaires (c'est-à-dire désorbés) négatifs, une deuxième mesure du TV faisceau peut être faite entre les signaux délivrés par les deux détecteurs GMC_o et GMC_2. En effet, les électrons qui sont arrachés sous l'impact des ions primaires en avant de la cible, sont accélérés par le champ électrostatique destiné aux molécules, et le signal qu'ils induisent dans les galettes de microcanaux GMC_2 donne une réponse symétrique à celle délivrée par GMC_1.

Ce temps de vol noté TV2, permet de mesurer la vitesse des ions primaires d'énergie trop faible pour pouvoir traverser la cible et être détectés du côté opposé par GMC_1.

Ce montage, où les deux signaux de "départ" et d'"arrivée" du temps de vol sont délivrés par le même détecteur, est intéressant pour effectuer des mesures de nombres d'électrons en coïncidence avec une masse. En effet, les électrons émis de la surface et les ions secondaires

sont détectés du même côté de la cible.

Un troisième temps de vol faisceau (TV3) est accessible grâce à la jonction à barrière de surface située dans l'axe du faisceau. Cette jonction sert surtout de contrôle pour un bon déroulement de l'expérience. Elle permet, en effet, de vérifier l'alignement du faisceau par rapport à la cible, d'éliminer des pics parasites dus aux oscillations des signaux provenant des galettes de microcanaux, de supprimer les empilements dont on ne peut tenir compte sur les temps de vol et de déterminer l'efficacité des détecteurs de GMC pour différentes énergies du faisceau incident.

Toutefois, à faible vitesse, le diamètre de la jonction n'est pas suffisant pour détecter tous les ions incidents, à cause de la dispersion angulaire importante introduite lors de la traversée de la cible.

c) signaux linéaires des détecteurs à galettes de microcanaux

Parallèlement aux voies rapides qui servent aux mesures de temps de vol, nous avons analysé la réponse linéaire des GMC.

Ce signal permet d'estimer le nombre d'électrons qui a frappé la galette. En effet, les galettes travaillant comme amplificateur (de gain 10^3 par galette), l'amplitude du signal de sortie est directement reliée au nombre d'électrons incidents.

A l'aide de ce montage, nous pouvons étudier l'influence d'un paramètre supplémentaire (le nombre d'électrons arrachés lors de l'impact ionique) sur le rendement de désorption.

Ces spectres linéaires seront notés respectivement SEL1 pour le détecteur GMC_1 et SEL2 pour le détecteur GMC_2.

3°) Montage électronique et traitement des données

L'étude des coïncidences entre les différents signaux nécessite un montage électronique, dont le schéma de principe est présenté sur la fig. 21.

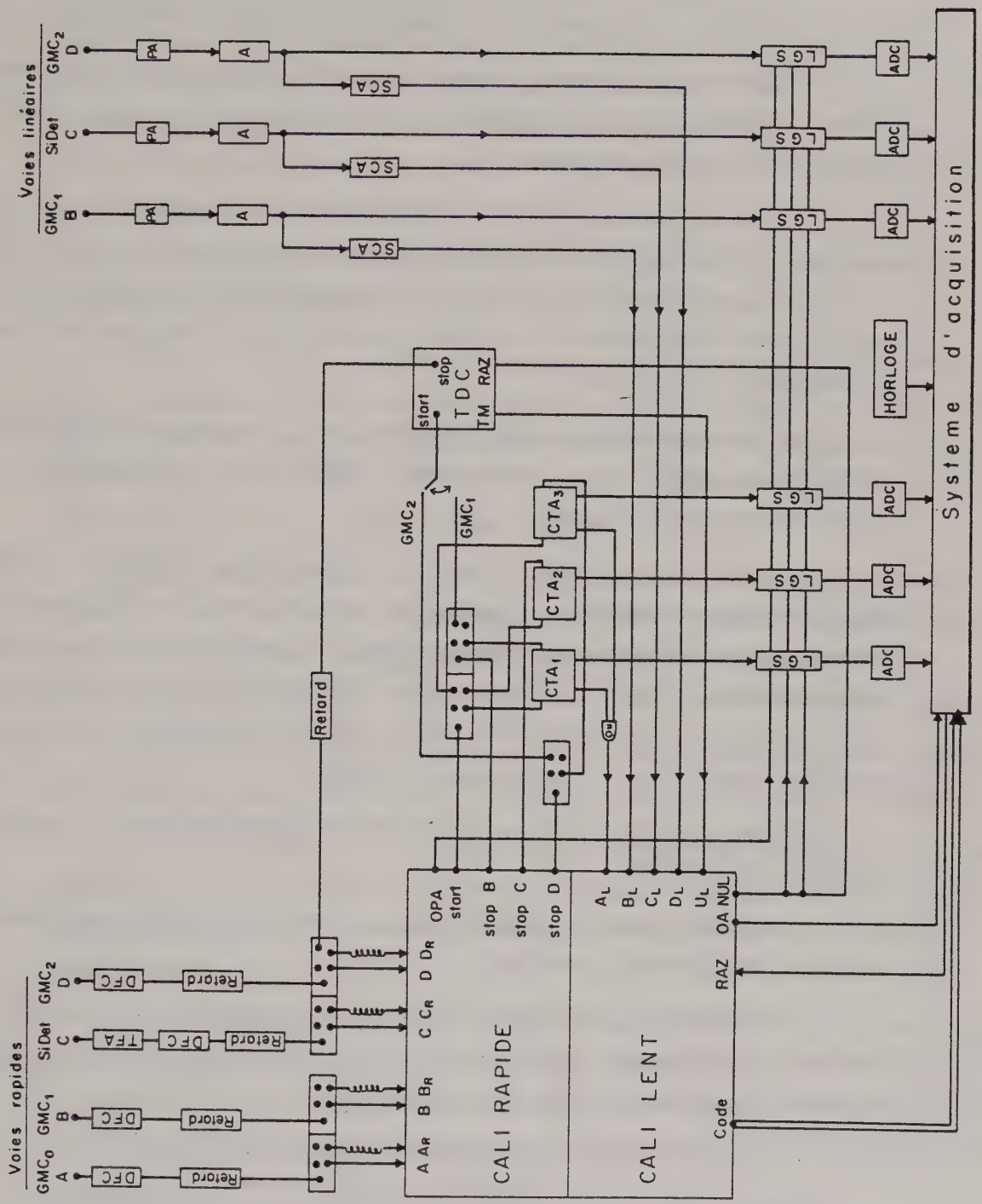

Figure 21 : *Schéma du montage électronique associé aux expériences sur faisceaux d'ions lourds.*

On distingue deux types de voies :

- les voies linéaires qui correspondent aux signaux proportionnels à des énergies, à des nombres d'électrons et à des différences de temps.

- les voies logiques, dites "rapides", qui indiquent la présence d'une information dans un détecteur pour délivrer en particulier, les impulsions "start" ou "stop".

Ainsi, le signal provenant de l'anode du détecteur constitué de galettes de microcanaux est envoyé en parallèle sur un discriminateur à fraction constante (DFC) et par l'intermédiaire d'un atténuateur, sur une chaîne d'amplification linéaire classique pour mesurer les spectres de nombres d'électrons.

Un module important de ce montage est l'organe de décision CALI (Coïncidence avec logique incorporée) décrit dans la référence 19. Il se compose de 2 étages.

La partie CALI Rapide comprend 4 voies dites "maîtres", conçues pour des signaux rapides provenant de circuits de prise de temps, qui permettent de sélectionner les corrélations désirées dans une fenêtre de coïncidence variant de quelques ns à une µs ou plus ; et 8 voies dites "esclaves" qui ne servent qu'à indiquer la présence d'un paramètre physique associé dans cette gamme de temps.

Si une des coïncidences choisies est présente dans la fenêtre désirée, CALI Rapide

- délivre alors un signal logique (OPA) qui permet par exemple, d'ouvrir des portes linéaires,

- redistribue des signaux rapides correspondant aux 4 voies "maîtres", retardées, pour mesurer la différence de temps les séparant à l'aide d'un codeur temps amplitude (CTA),

- et enfin, active la logique du module CALI lent.

Ce 2ème étage effectue des coïncidences lentes dans une fenêtre pouvant aller jusqu'à 100 µs avec des signaux de sortie de monocanaux (SCA) placés sur les voies linéaires.

Il y a 12 voies d'entrée homologues aux voies d'entrée CALI Rapide qui ne sont activées que s'il y a une information rapide correspondante, plus 6 autres voies indépendantes de marquage. Lorsque l'analyse est satisfaite, l'ensemble CALI Rapide - lent délivre un ordre d'analyse (OA) pour les portes linéaires et pour activer l'acquisition des données, puis génère un code (32 bits maximum) correspondant à tous les évènements pris en compte.

Si une des conditions imposées n'est pas remplie, il envoie un signal d'annulation qui réinitialise toute l'électronique.

Dans notre cas, le signal de start du temps de vol du faisceau (GMC_o) était le moniteur de l'expérience, et déclenchait la fenêtre de coïncidence de 1 µs. Les signaux de présence des deux autres détecteurs à galettes de microcanaux (GMC_1, GMC_2) et du détecteur à Silicium, sont envoyés sur les trois autres voies maîtres de CALI.

Par l'intermédiaire de CALI, nous redistribuons ces signaux de présence, dans le cas où les coïncidences sont correctes, pour analyser par des codeurs temps amplitude, les différences de temps séparant ces détecteurs. Ceci permet de réduire le taux de coïncidences fortuites.

Le deuxième élément important de ce montage est le convertisseur temps digital (CTD) multistop, qui a déjà été décrit dans le CHAPITRE 1.

Ensuite, toutes les informations provenant des codeurs analogiques digitaux et du CTD, sont envoyées sur l'acquisition de données PDP 11-34 de l'ensemble ALICE, puis analysées et mises en mémoire sur bandes magnétiques.

Chaque évènement physique se présente sous forme de mot variable, avec une partie fixe comprenant les trois temps de vol (TV1, TV2, TV3), les deux spectres d'électrons (SEL1, SEL2), le spectre en énergie (SPEN) et une partie, de longueur variable, correspondant aux différents stops possibles du CTD (31 stops au maximum).

Traitement des données

Le traitement des évènements a été effectué en constituant une structure N dimensionnelle des paramètres corrélés. En effet, il est intéressant de pouvoir extraire et visualiser un spectre bidimensionnel conditionné par d'autres paramètres. Un exemple de spectre bidimensionnel (TV3 - SPEN) est présenté sur la fig. 22. On observe une zone à temps de vol et énergie bien définis, qui correspondent au faisceau, mais également une traîne avec un temps de vol plus long et une énergie plus faible qui suit la fonction $T = L\sqrt{A/2E}$ avec A=84, provenant donc d'ions Krypton, probablement diffusés sur les conduites du faisceau ou les collimateurs. Ces ions ne possèdent pas les mêmes caractéristiques que le faisceau principal, en particulier, leur localisation sur la cible, ce qui entraîne des fluctuations importantes dans les rendements de désorption.

Le rendement de désorption (Y) par exemple, est le nombre d'ions d'une espèce désorbés sous l'impact d'un ion primaire pour une vitesse donnée :

$$Y = \frac{\text{nombre d'ions désorbés d'un type donné}}{\text{nombre d'ions incidents du faisceau}}$$

Pour cela, on fait le rapport entre le nombre d'évènements de TV1 (pour les ions positifs) ou de TV3 (dans le cas contraire) en coïncidence avec une masse donnée et le nombre total d'évènements de TV1 (ou TV3) sans aucune condition.

Dans le cas de faible vitesse, le pic de TV1 ou TV3 s'élargit, ce qui permet d'effectuer les rendements pour différentes fenêtres en vitesse.

Il est possible également de mesurer les spectres d'amplitude des électrons ou la distribution du nombre de stops, en coïncidence ou non avec une masse, tout en imposant différentes conditions sur les autres paramètres.

Nous allons maintenant exposer les différents résultats que nous avons obtenus.

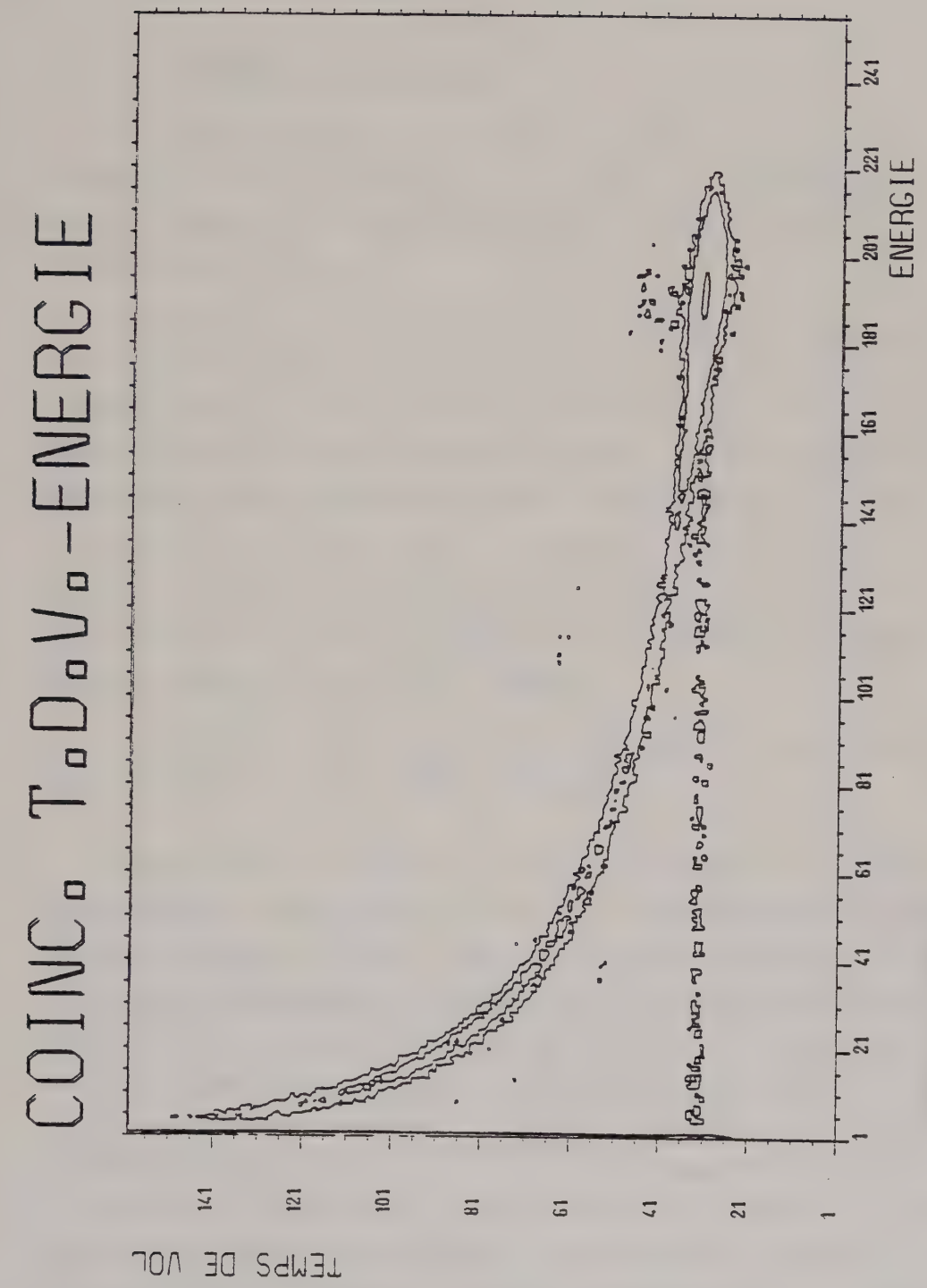

Figure 22 : Spectre bidimensionnel : temps de vol et énergie du faisceau.

II - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Rendements de désorption

Plusieurs courbes de rendements relatifs, en pourcentage, ont été tracées pour des ions atomiques ou organiques, en fonction de la vitesse des ions primaires qui ont été au cours de nos expériences, du ^{63}Cu, du ^{84}Kr et de l'^{109}Ag.

Les fig. 23 et 24 montrent respectivement les rendements de H^+ et de Na^+ sous l'impact d'ions de Kr et d'Ag, ces pics de H^+ et Na^+ étant toujours présents dans les dépôts moléculaires et sur les surfaces métalliques, en plus ou moins grandes quantités. L'allure générale des courbes est la même, avec un maximum pour une vitesse d'environ 1 cm/ns.

Sur la fig. 25, on remarque toutefois une diminution un peu plus rapide du rendement pour le faisceau d'ions de Kr par rapport à celui d'Ag, ceci pour un ion moléculaire désorbé de masse 124, fragment de la molécule d'Atropine ($C_{17}H_{23}O_3N$, M=289).

La fig. 26 illustre la même tendance pour une autre molécule organique de masse 117 : la Valine ($C_5H_{11}O_2N$).

Par ailleurs, les dépôts d'iodure de césium étant faciles à réaliser, nous avons donc utilisé cette cible afin de mesurer les courbes de rendement de désorption d'ions Cs^+ par les ions de Cu, de Kr et d'Ag. Ces courbes sont présentées sur la fig. 27. Les formes globales sont toujours identiques, avec le maximum autour de 1,2 cm/ns. Il existe un "seuil" qui n'est pas bien défini, car pour les très faibles vitesses d'ions primaires (v_{ip}), les mesures deviennent imprécises. Nous observons cependant une variation de pente pour $v_{ip} < 0,4$ cm/ns qui suggère de faibles variations de rendements de désorption pour ces gammes de vitesses. Au-delà de la région en vitesse d'ions primaires correspondant au maximum de rendement, on note encore une diminution un peu plus rapide dans les expériences avec le Krypton.

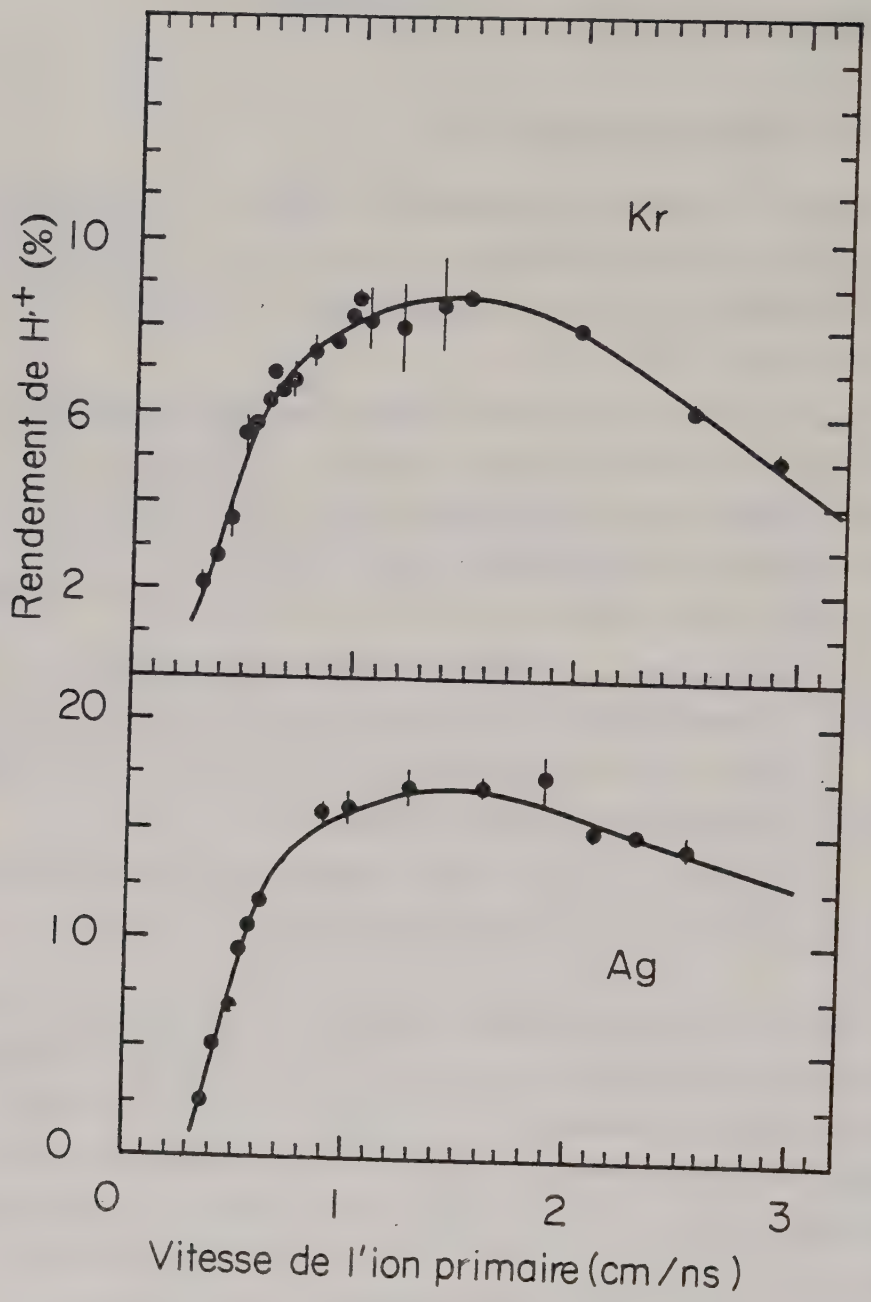

Figure 23 : *Rendement de désorption des ions H^+ en fonction de la vitesse des ions incidents de Krypton et d'Argent.*

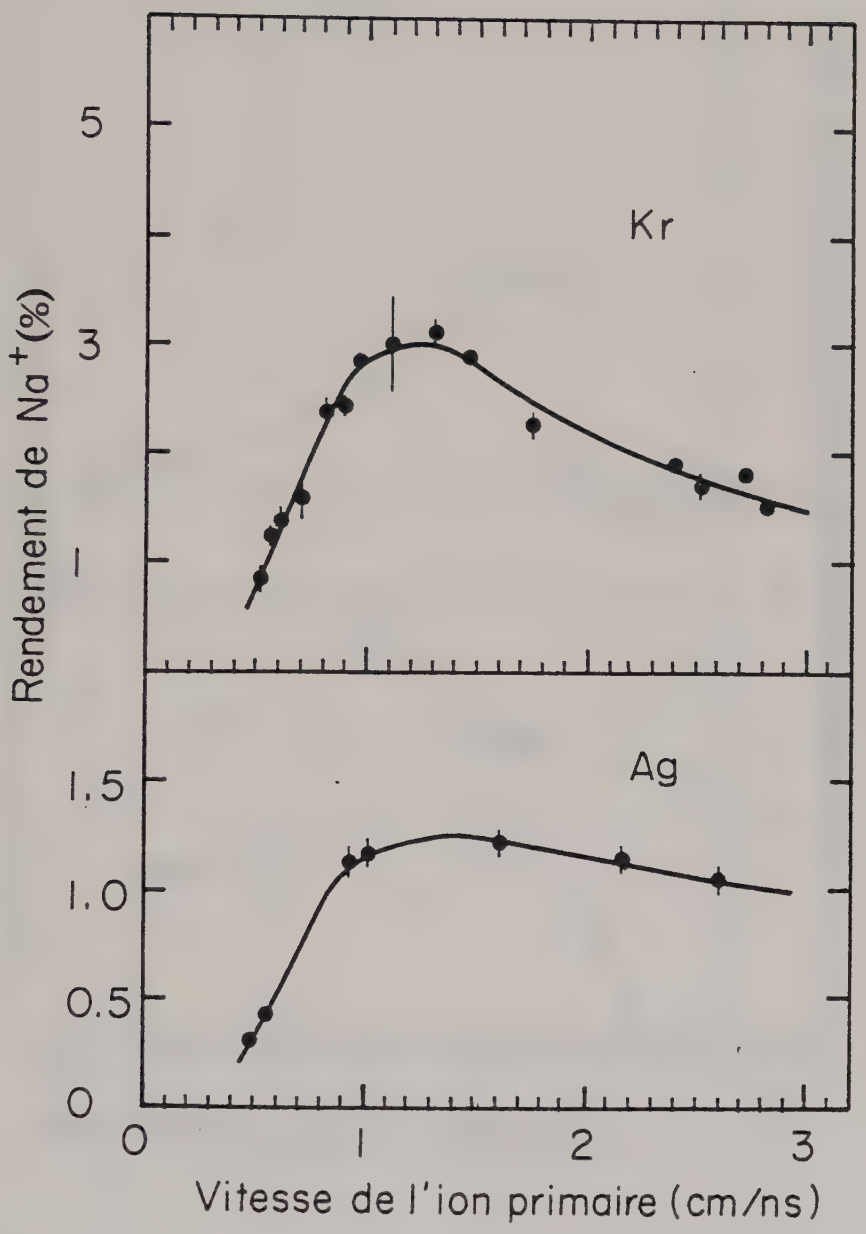

Figure 24 : *Rendement de désorption des ions Na^+ en fonction de la vitesse des ions incidents de Krypton et d'Argent.*

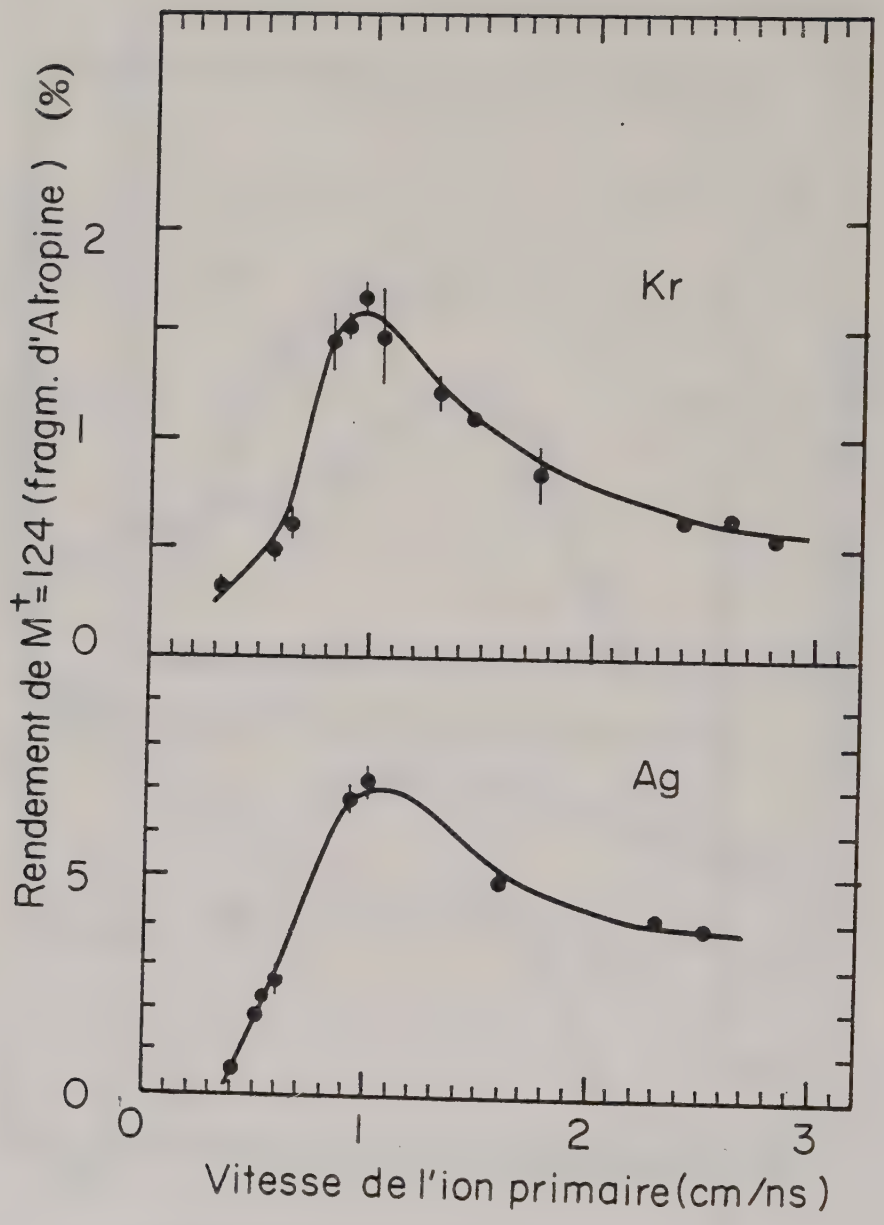

Figure 25 : *Rendement de désorption des ions moléculaires de masse 124, fragment de l'Atropine en fonction de la vitesse des ions incidents de Krypton et d'Argent.*

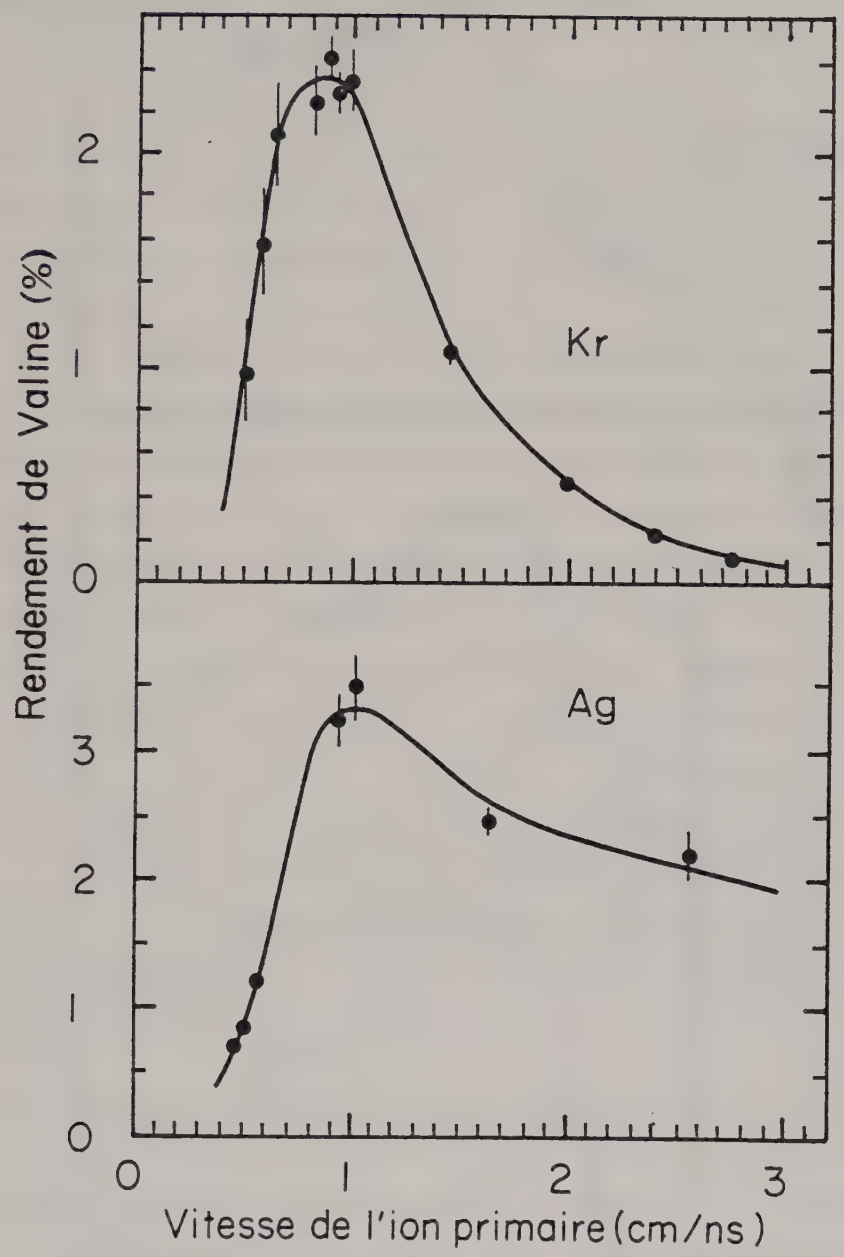

Figure 26 : Rendement de désorption des ions négatifs de Valine en fonction de la vitesse des ions incidents de Krypton et d'Argent.

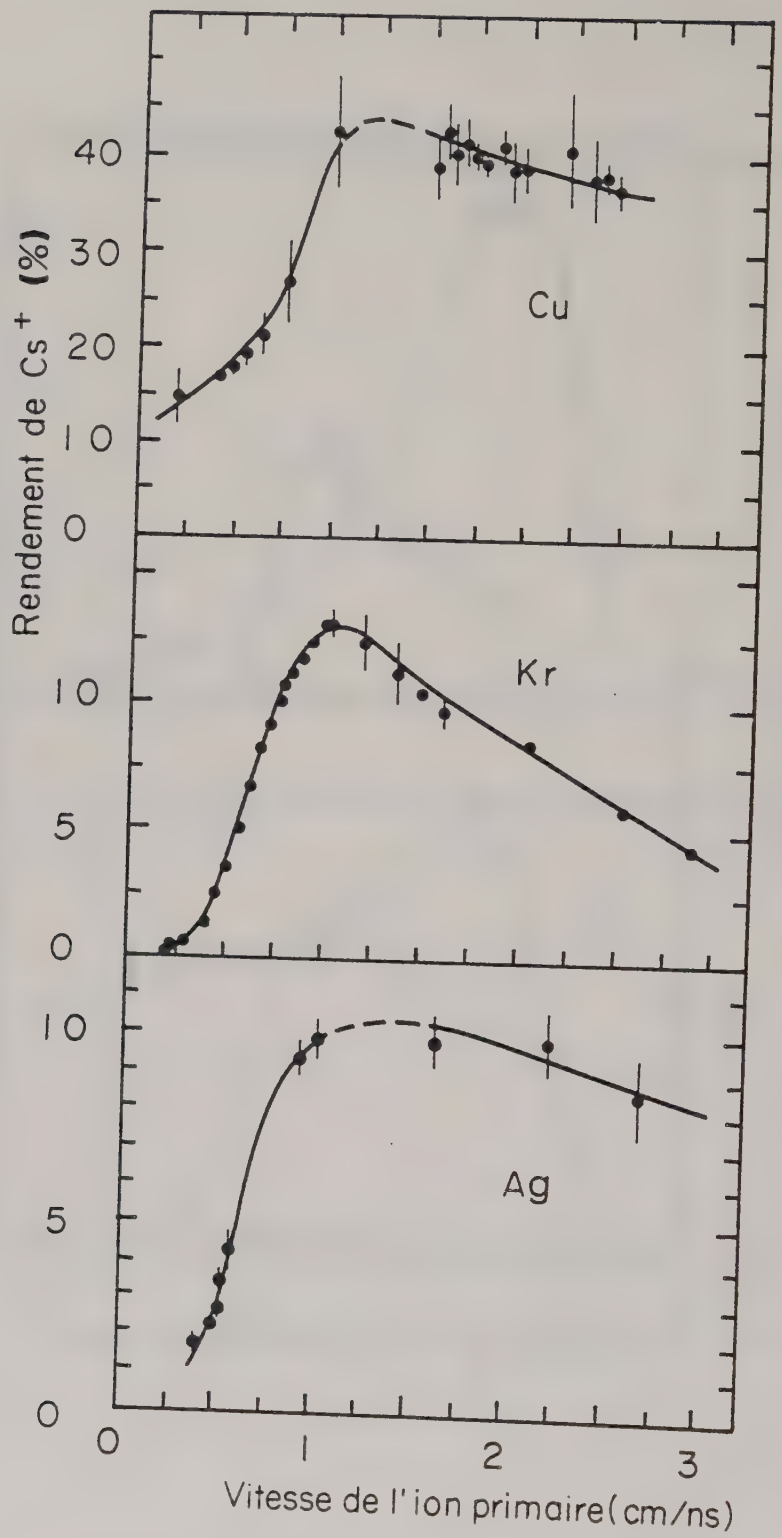

Figure 27 : *Rendement de désorption des ions Cs^+ en fonction de la vitesse des ions incidents de Cuivre, de Krypton et d'Argent.*

Par ailleurs, le maximum de rendement du Cs^+ avec les ions Cu est assez élevé (de l'ordre de 40%) par rapport à ceux avec les ions Kr et Ag ($\sim$10%).

La probabilité pour que plusieurs Cs^+ désorbent simultanément, alors qu'un seul est pris en compte par notre technique de détection, ne devient alors plus négligeable, et la correction signalée et effectuée par Sundqvist dans la référence (20) doit être faite. Elle est donnée par la formule : $Y_t = (-1/p) \ln(1-Y_m)$
où Y_t est le rendement total, Y_m le rendement mesuré et p, l'efficacité, c'est-à-dire, la probabilité qu'un ion désorbé soit détecté . Mais cette correction suppose que la distribution du nombre de "stops" est de type Poissonnien . Or, comme nous le verrons plus tard, cette distribution ne suit pas la loi de Poisson dans le cas des ions Cu, dès que le rendement est important. Il n'est alors plus possible d'utiliser ce type de correction. Ceci constitue une remarque fondamentale sur les études de rendements et il est donc important d'utiliser des dépôts moléculaires dont les rendements n'excèdent pas 10%, tout en étant sûr d'être à saturation du point de vue de la désorption.

En fait, ces problèmes sont directement liés à la structure, l'épaisseur et l'homogénéité de la cible. Par exemple, des variations de rendements supérieures à deux ont été observées pour des impacts de faisceau différents sur la cible.

2°) Spectres d'amplitude des électrons

Avec le dispositif expérimental utilisé, on a vu qu'il était possible de mesurer des ions négatifs et par suite, le nombre d'électrons créés de chaque côté de la cible lors du passage de l'ion incident. En effet, les détecteurs à galettes microcanaux sont des amplificateurs d'électrons dont le gain dépend de la valeur de la différence de potentiel appliquée sur chaque face. Pour des valeurs de différence de potentiel fixées, l'amplitude à la sortie des GMC est proportionnelle au nombre d'électrons heurtant la première face.

Mais la réponse de ce détecteur (sa résolution) ne permet pas

d'obtenir un spectre discret où chaque pic correspondrait à un nombre d'électrons donné. Dans le cas où il existe une distribution du nombre d'électrons émis de la cible, notre spectre d'amplitude représente une enveloppe continue de cette distribution. Celle-ci, dans le cas d'un faible nombre d'électrons, peut être considérée comme une distribution poissonnienne.

Le moment du premier ordre, c'est-à-dire, le centroïde C du spectre d'amplitude doit donc être proportionnel au nombre moyen d'électrons détectés, $\overline{N}$, et le moment d'ordre deux, soit l'écart quadratique à la valeur moyenne, σ, proportionnel à $\sqrt{\overline{N}}$. Le rapport C/σ nous donne alors le nombre moyen d'électrons émis de la cible grâce à la relation : $C/\sigma = \sqrt{\overline{N}}$.

Des valeurs moyennes de nombres d'électrons ont ainsi été obtenues d'après les spectres d'amplitude d'électrons à partir d'une cible de CsI, côté dépôt (fig. 28a) et côté opposé (fig. 28b) pour plusieurs vitesses de l'ion primaire de Krypton.

Les courbes ont des allures différentes selon que les électrons proviennent de la face bombardée par les ions incidents (SEL2) ou de l'autre face (SEL1).

Pour SEL1, on observe au moins deux composantes, dont la première a pour nombre moyen d'électrons $N \sim 2$, alors que pour la deuxième, N varie de 2 à 10 électrons selon la vitesse de l'ion incident.

Quant aux électrons émis du côté du dépôt, les deux composantes sont moins bien séparées et le nombre moyen d'électrons varie alors de 2 à 5,5. Si l'on compare les spectres SEL1 et SEL2 pour une vitesse donnée, on trouve que le nombre moyen d'électrons diffère d'un facteur 2 environ. Par exemple, pour $v_{ip} \sim 2$ cm/ns, $\overline{N}$ correspondant à SEL1 est égal à 10,3 alors que $\overline{N}$ de SEL2 est de 5,5. Il ne s'agit pas ici du nombre réel d'électrons émis de la feuille, car il n'est pas tenu compte de l'efficacité des galettes de microcanaux.

L'étude des coïncidences entre ces deux types de spectres à vitesse constante, indique une corrélation entre le nombre d'électrons émis de chaque côté de la cible. Une sélection d'un faible ou d'un grand nombre

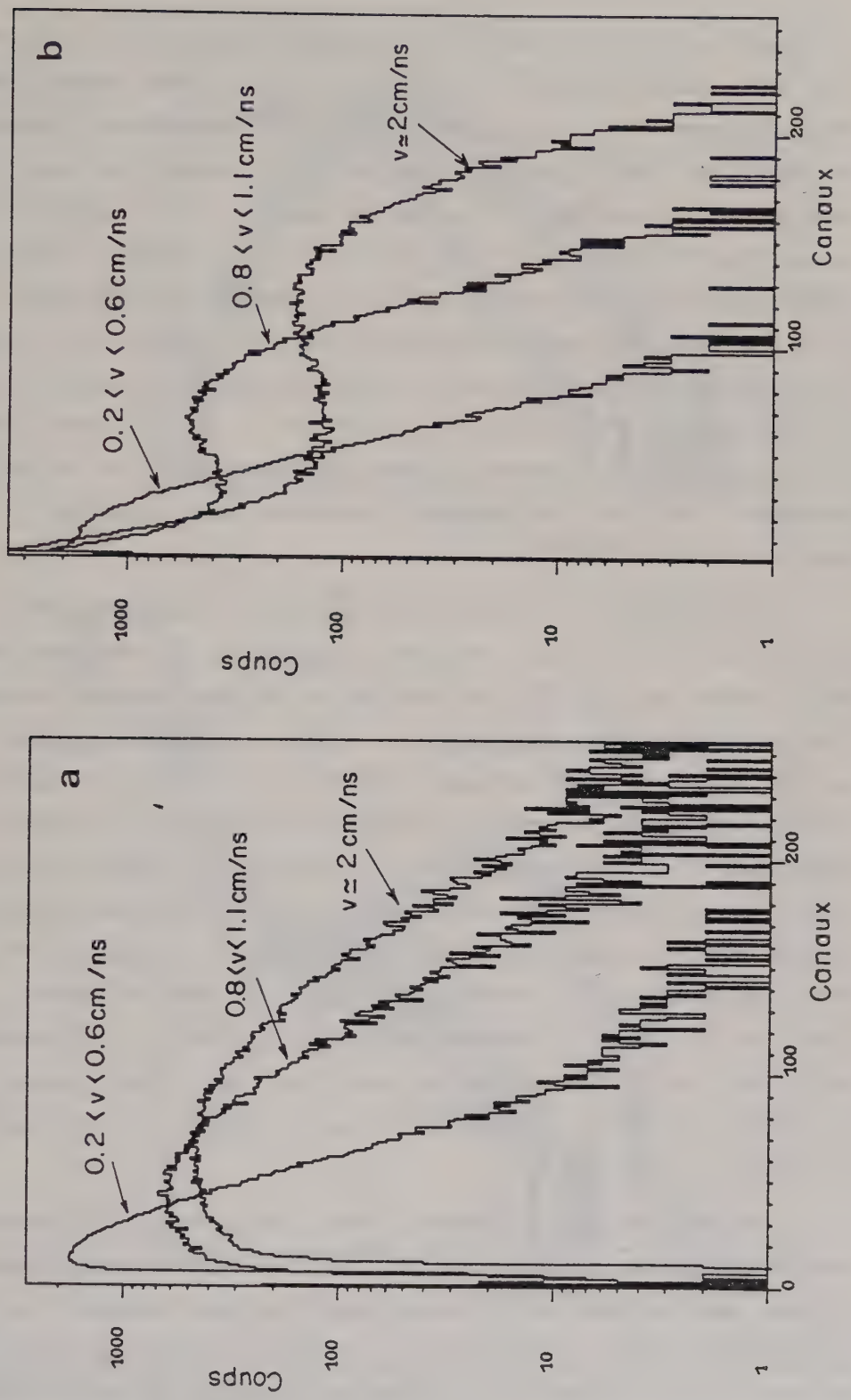

Figure 28 : *Spectres d'amplitude des électrons créés à partir d'une cible de CsI bombardée par des ions de Krypton de différentes vitesses*

a) du côté du dépôt (SEL2)

b) du côté opposé (SEL1)

d'électrons sur l'un des spectres conduit à une distribution d'amplitude sur l'autre spectre qui correspond à un nombre moyen d'électrons, respectivement faible ou élevé. La fig. 29 présente un exemple de ces corrélations grâce à des fenêtres de coïncidence effectuées entre ces deux types de spectres. Si on impose que SEL1 soit compris entre les canaux 1 et 25 (donc une fenêtre sur un faible nombre d'électrons), le nombre moyen d'électrons associé à SEL2 est faible également, de l'ordre de 2. Par contre, une fenêtre sur le bout du spectre SEL1 (canal 300 à 350, c'est-à-dire un plus grand nombre d'électrons) permet de déterminer un nombre moyen d'électrons de l'ordre de 6 pour le spectre corrélé SEL2 (voir fig. 29a). On observe le même phénomène pour les coïncidences inverses (fig. 29b). Le nombre d'électrons passe alors de 4 à 11 pour le spectre corrélé SEL1.

Si maintenant on compare les spectres d'électrons SEL1 et SEL2 en fonction de la vitesse des ions de Krypton, on remarque immédiatement, comme le montre la fig. 28, que dès que la vitesse devient inférieure à 2 cm/ns, ils se compriment, c'est-à-dire que le nombre moyen d'électrons diminue. Ceci est vrai des deux côtés de la cible. Une courbe représentant la valeur du centroïde, qui est proportionnel au nombre moyen d'électrons émis du côté du dépôt, en fonction de la vitesse des ions primaires (fig. 30a), illustre bien ce phénomène. On observe de plus, que cette courbe est très proche de celle correspondant à la perte d'énergie électronique dE/dx pour un faisceau de Krypton. Dans le cas de l'Ag, l'évolution de la valeur du nombre moyen d'électrons est continuellement croissante, mais suit toujours à peu près, pour des valeurs supérieures à 0,5 cm/ns, la courbe de perte d'énergie (dE/dx) dans une cible de CsI, comme le montre la fig. 30b.

Les mesures de coïncidence entre les spectres d'électrons et les spectres de temps de vol des ions négatifs désorbés permettent de sélectionner des fenêtres sur l'un des spectres pour examiner le spectre corrélé correspondant. Par exemple, la fig. 31 montre les spectres d'électrons qui sont obtenus quand une fenêtre sur la masse 27 est fixée sur les spectres de temps de vol. Des spectres pour trois gammes de vitesses d'ions primaires (v_{ip}) sont présentés sur cette figure. Il s'agit donc, à v_{ip} donné, du spectre d'amplitude correspondant aux électrons qui sont

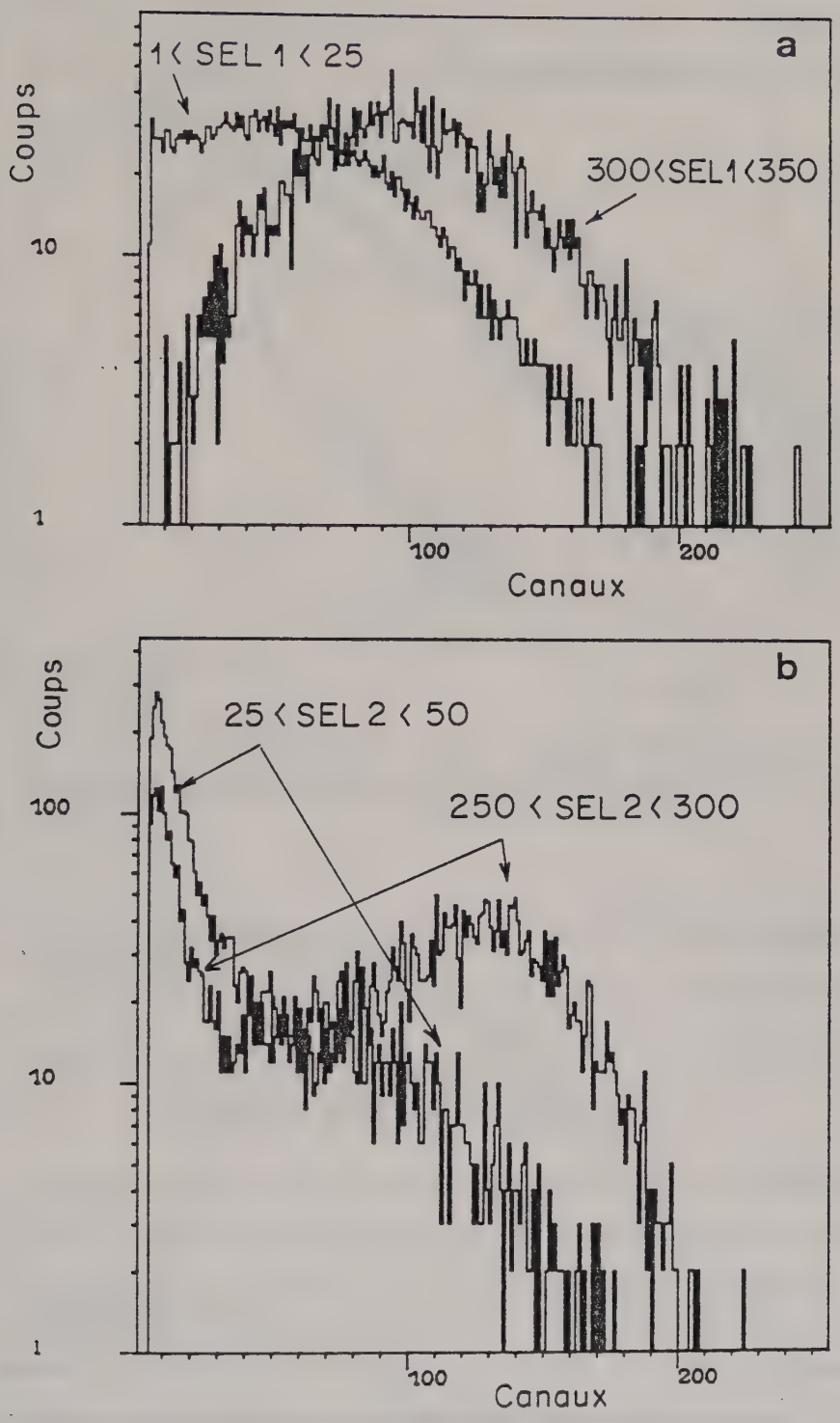

Figure 29 : *Corrélation entre les spectres d'amplitude d'électrons de chaque côté de la cible :*

a) du côté du dépôt (SEL2)

b) du côté opposé (SEL1)

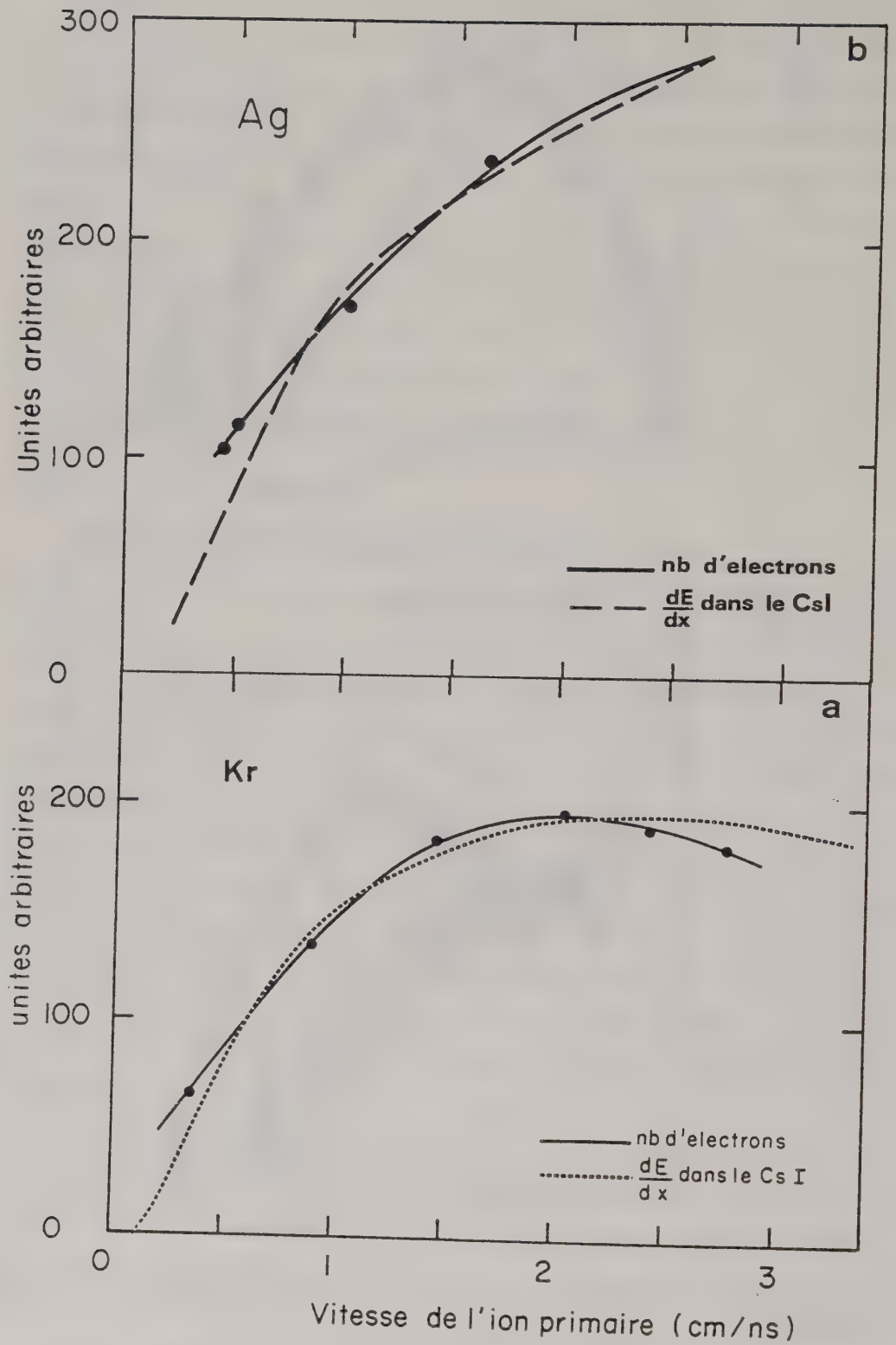

Figure 30 : ——— *Nombre d'électrons émis du côté du dépôt de CsI en fonction de la vitesse des ions*

a) de Krypton, b) d'Argent.

----- *Comparaison avec la perte d'énergie des ions incidents dans CsI.*

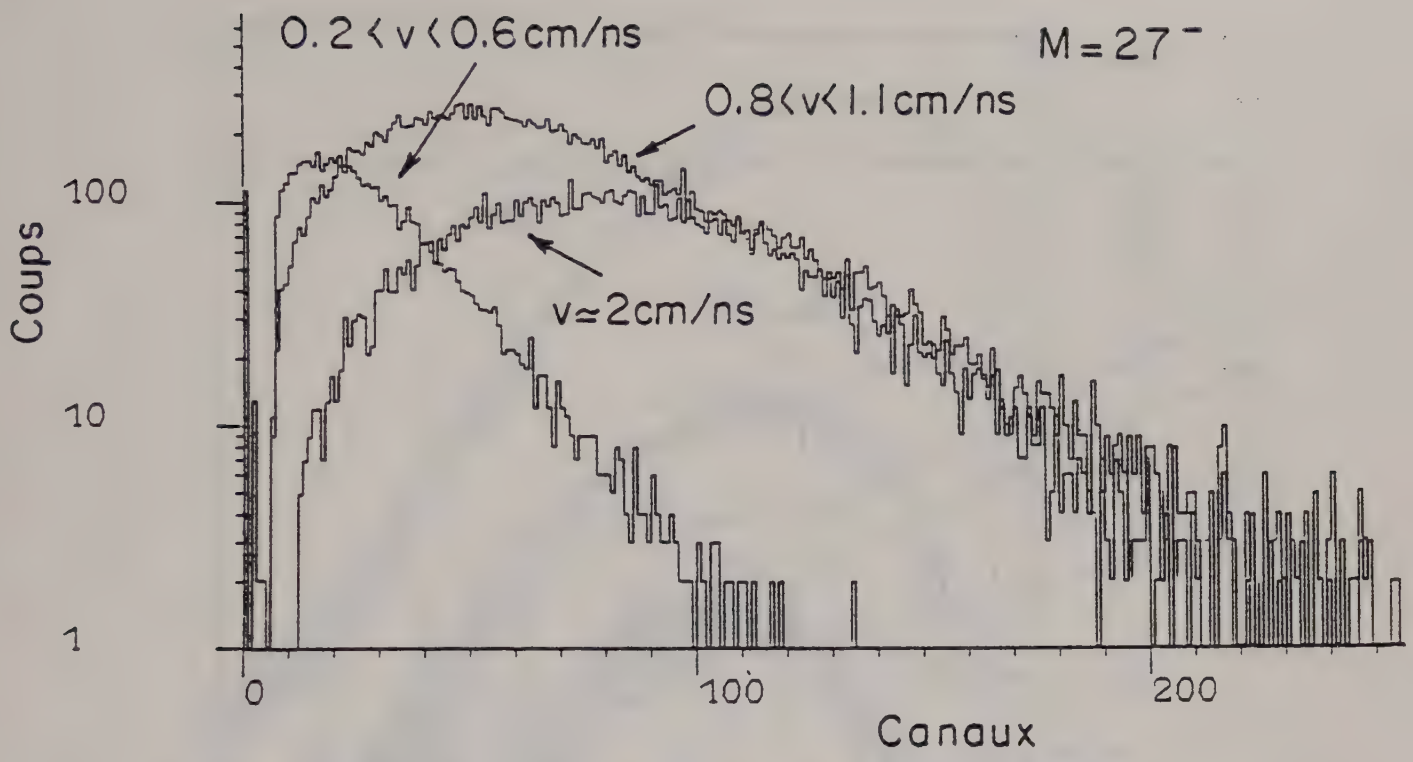

Figure 31 : *Spectre d'amplitude des électrons émis du côté du dépôt en coïncidence avec l'ion négatif de masse 27, pour différentes vitesses de l'ion incident de Krypton.*

émis du dépôt, à condition que l'ion 27^- soit simultanément émis.

Examinons alors la fig. 32, sur laquelle apparaissent notamment le spectre total d'électrons (qu'il y ait ou non des ions désorbés) et un des spectres de coïncidence électron-masse 27. Le rapport entre les deux surfaces : $\frac{\text{surface du spectre de masse 27}}{\text{surface du spectre total}}$, donne la valeur globale du rendement de désorption pour cet ion, à la vitesse d'ions primaires considérée. On voit cependant sur cette figure que pour une amplitude (ou nombre de canaux) faible, le rendement Y est faible par exemple, pour $N_{canaux} = 40$, $Y \sim 3\%$. Pour une grande valeur d'amplitude, le rendement est grand : pour $N_{canaux} = 160$, $Y \sim 25\%$. On démontre ainsi que l'importance du rendement de désorption croît comme l'amplitude du spectre d'électrons et donc, du nombre d'électrons émis de la surface en même temps que l'ion 27^-. Ce résultat expérimental nouveau peut se schématiser en disant que, plus le nombre d'électrons émis est important et plus le nombre d'ions désorbés est grand.

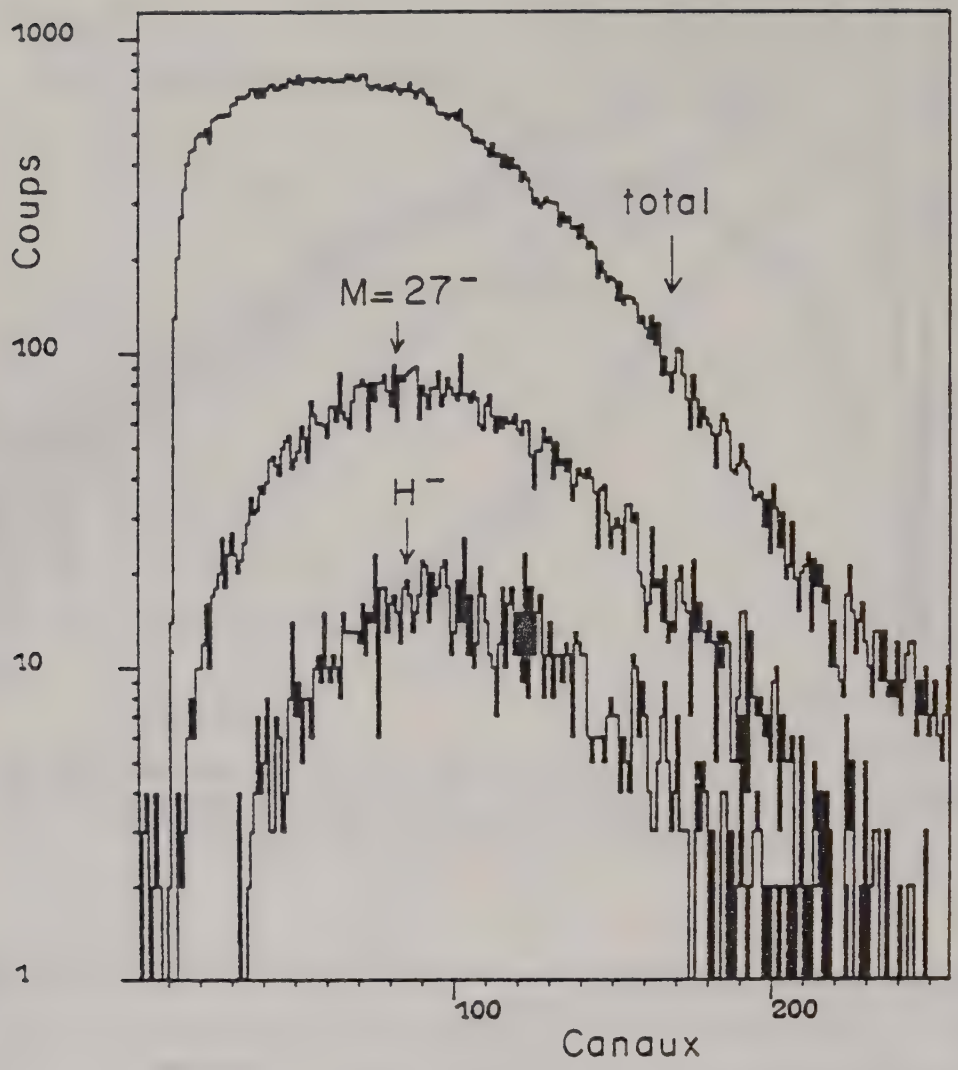

Figure 32 : Spectre d'amplitude des électrons émis du côté du dépôt en coïncidence avec les ions négatifs H^- et M^-=27, pour des ions incidents de Krypton à v_{ip} = 0,9 cm/ns.

Cet effet a été observé pour plusieurs types d'ions désorbés. La fig. 33 illustre l'évolution du rendement de désorption pour l'ion 25^- en fonction de la valeur de l'amplitude du spectre d'électrons. Quatre zones de vitesses sont présentées.

Ce résultat montre qu'il faut apporter un soin méticuleux au réglage des seuils des discriminateurs à fraction constante utilisés pour les prises de temps. En effet, un seuil trop haut ne laisse passer que les grandes impulsions et conduirait systématiquement à des valeurs trop grandes (et donc fausses) de rendements mesurés.

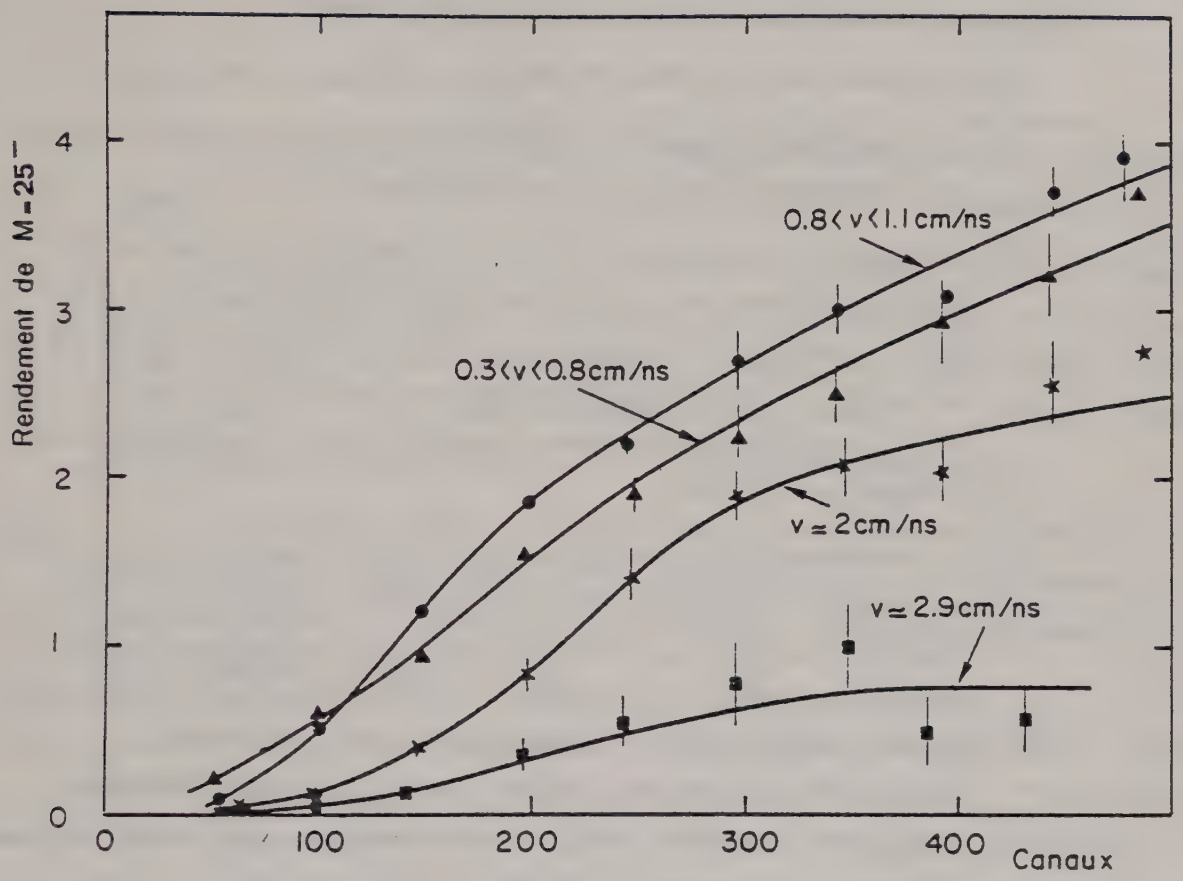

Figure 33 : Rendement de désorption de l'ion négatif de masse 25, en fonction du nombre d'électrons émis pour différentes vitesses de l'ion incident de Krypton.

Les émissions d'électrons de la surface sont donc un phénomène important pour la compréhension du mécanisme de désorption.

Dans la référence (8), J.Pouthas présente des spectres d'électrons d'une cible de Carbone mince bombardée par les produits de fission du ^{252}Cf, pour lesquels il obtient une distribution de Poisson à une composante, dont le nombre moyen est environ de 40 électrons.

Deux constatations peuvent être effectuées par rapport à nos résultats, qui sont d'ailleurs équivalents à ceux obtenus lors d'expériences effectuées au GSI de Darmstadt, en collaboration avec O. Becker et K. Wien, pour des faisceaux d'ions d'Uranium et de Krypton (30).

Premièrement, les nombres moyens d'électrons sont faibles.

Deuxièmement, nous obtenons deux composantes dans les spectres d'électrons, comme nous l'avons signalé précédemment.

Trois causes peuvent être à l'origine de ces différences :

1. une mauvaise collection des électrons, mais la perte serait très importante et c'est peu probable ;
2. la nature chimique de la surface irradiée. Un exemple de cette hypothèse est fourni par des études effectuées à ce sujet, par J.C. Faivre et al. (31), qui montrent en effet que le nombre d'électrons primaires peut varier de 6 dans l'Al à 450, dans du KCl de basse densité, sous l'impact de particules α de 8,7 MeV ;
3. l'inhomogénéité de la cible. En effet, d'après ce qui précède le nombre d'électrons émis est différent selon que l'ion incident heurte des parties différentes de surface, en particulier, le dépôt ou le support. Des expériences récentes ont montré que le nombre d'électrons émis à partir d'une feuille mince d'Al, bombardée par des ions lourds est plus faible (facteur 3 environ) que le nombre émis par une couche épaisse d'iodure de Césium.

   Elles ont aussi confirmé l'existence de 2 composantes particulièrement nettes dans les spectres d'électrons d'une cible de CsI de 100 Å obtenue par évaporation. Ceci est important car un ion incident heurtant non pas le dépôt, mais le support d'Al, déclenche cependant un flux d'électrons alors qu'il ne peut évidemment pas induire de désorption.

   Il y a donc lieu dans les expériences futures, d'apporter encore plus de soin au mode de préparation des cibles et d'étudier l'évolution comparée de la contribution du support et du dépôt en fonction de l'épaisseur.

Bien que nous ne disposions pas pour le moment, d'une très grande variété de supports et de dépôts, on peut remarquer que les faibles flux d'électrons accompagnent toujours les surfaces où les électrons sont délocalisés (liaison métallique, graphite ...) alors que les flux forts sont corrélés aux dépôts où les électrons sont liés en orbitales moléculaires de valence.

3°) distribution du nombre d'ions désorbés discernables

La distribution du nombre d'ions différents désorbés simultanément à partir d'un ion primaire a été mesurée pour différentes cibles.

Les courbes de la fig. 34 montrent par exemple les distributions pour les ions positifs d'une cible de CsI bombardée par des ions de Cu et de Kr. On a en fait représenté la probabilité expérimentale d'observer un, ou deux, ... ou n ions désorbés discernables, $N_{(n)}$, donc de masses différentes, sans tenir compte de l'efficacité de détection.

Sur chaque courbe, nous avons calculé en traits pointillés, la distribution de type Poisson ($P_{(n)} = \mu^n e^{-\mu} / n!$) en déterminant la valeur moyenne μ à partir de la valeur de la probabilité expérimentale de ne désorber aucun ion ($P_{(o)} = e^{-\mu} = N_{(o)} / \sum_{o}^{n} N_{(n)}$).

Nous pouvons constater que la différence entre la valeur moyenne expérimentale ($\overline{N}_{exp}$) et celle calculée d'après la loi statistique de Poisson (μ) est moins grande pour les ions de Kr, que pour ceux de Cu, mais le nombre d'ions secondaires est aussi plus faible.

En ce qui concerne les ions de Cu, les courbes expérimentales s'éloignent davantage de la distribution de Poisson, dès que leur vitesse augmente.

Une autre manière d'illustrer ce phénomène consiste à représenter la différence $\overline{N}_{exp} - \mu$ en fonction de la vitesse des ions primaires. Les courbes de la fig. 35 montrent cet écart, dans le cas de cibles de CsI ou de valine bombardées par un faisceau de Kr.

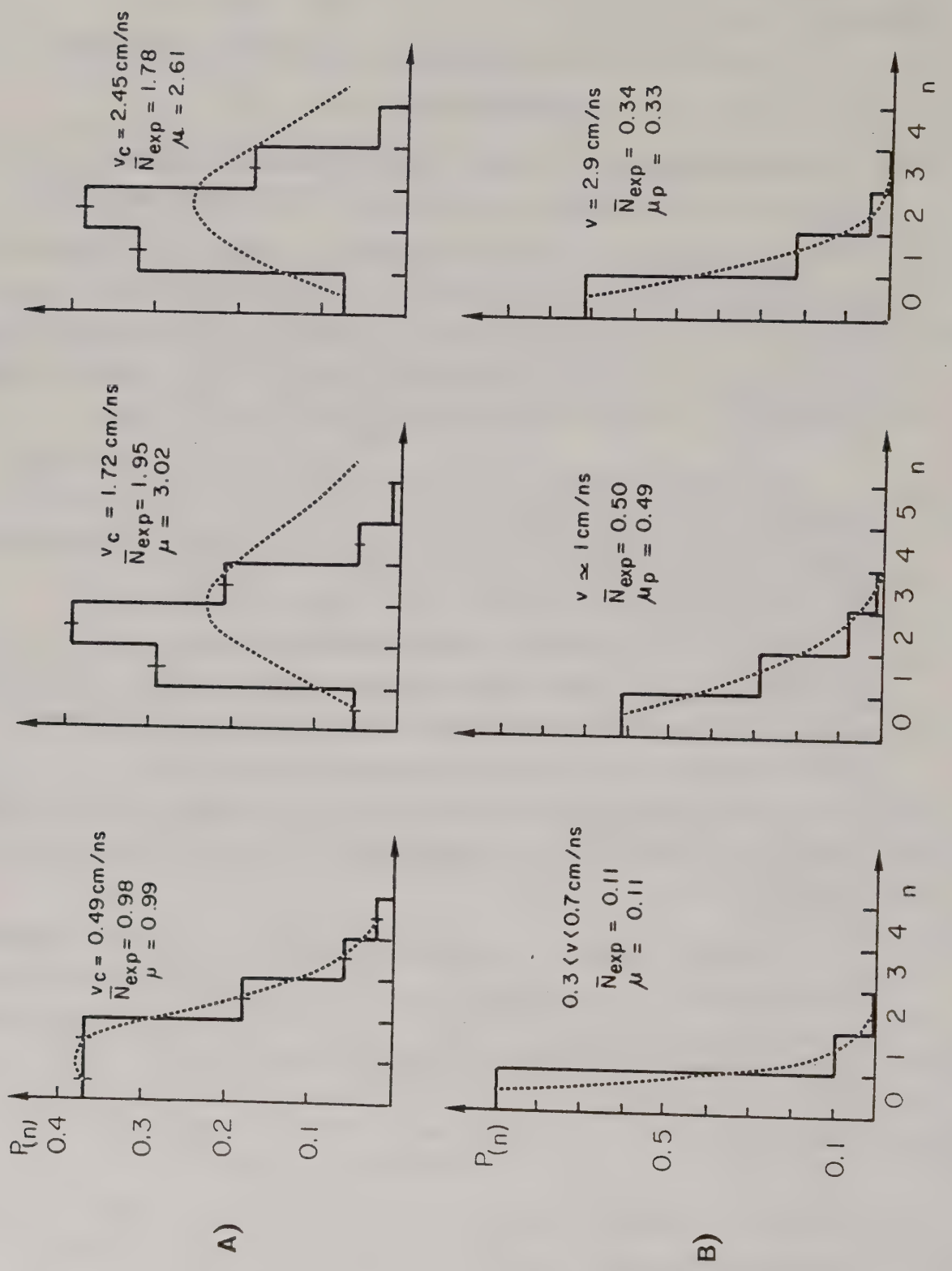

Figure 34 : Distribution du nombre d'ions différents détectés avec la présence conditionnée de l'ion Cs^+ par ion incident.
A) de Cuivre et B) de Krypton à différentes vitesses.
La distribution de Poisson est représentée en pointillés.

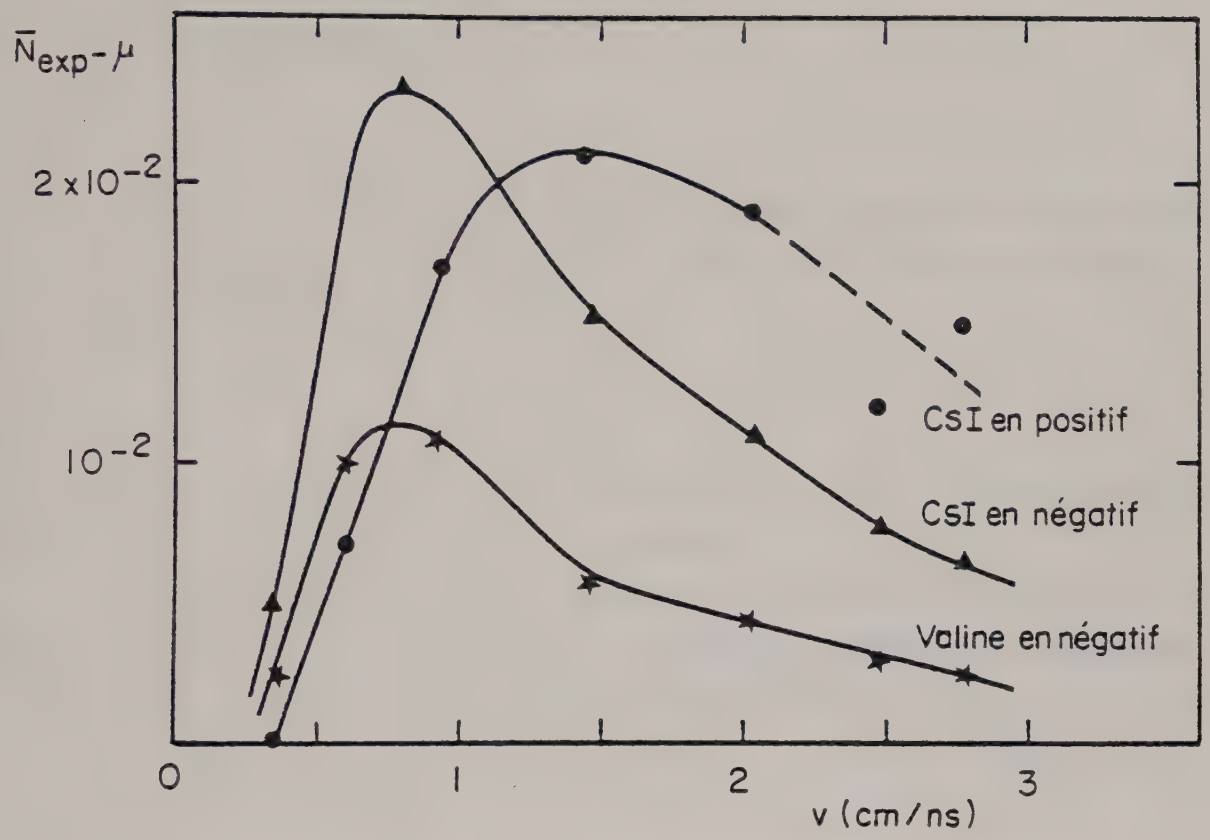

Figure 35 : Différence entre le nombre moyen d'électrons expérimental et calculé d'après la distribution de Poisson en fonction de la vitesse des ions incidents de Krypton.

On remarque alors que la distribution des ions négatifs de la cible de CsI s'écarte d'autant plus de la distribution de Poisson, que la vitesse de l'ion est proche de 1 cm/ns, ce qui correspond également au maximum des courbes de rendements de ces ions. On observe également les mêmes formes de courbes pour d'autres ions négatifs, tels que la valine par exemple. Par contre, pour les ions positifs, il existe cette même évolution, mais légèrement décalée vers la droite.

Cet écart par rapport à la loi de Poisson peut laisser penser qu'il y a une cohérence dans les processus de désorption, mais on se heurte au problème difficile d'évaluation quantitative du nombre réel d'ions désorbés, à cause de l'indiscernabilité des ions de même masse et de l'efficacité globale de détection.

III - GENERALITES SUR DES HYPOTHESES DE MECANISMES ET DISCUSSION

L'ion qui passe dans un matériau perd une partie de son énergie. On peut distinguer deux zones de vitesses associées à deux types de mécanismes de perte d'énergie :

1) $v < v_o$

où v_o est la vitesse moyenne des électrons pour les couches externes, c'est-à-dire autour de 0,2 à 0,3 cm/ns.
Dans cette zone de vitesse, la perte d'énergie se fait essentiellement par chocs atomiques. La théorie classique de cascades de collisions linéaires est décrite par Sigmund dans la référence (21).

2) $v >> v_o$

Pour des vitesses plus grandes et par exemple, lorsque l'on s'intéresse à des ions à partir de 0,3 MeV/uma jusqu'à plusieurs MeV/uma, la perte d'énergie dominée par les collisions électroniques est donnée par la formule semi empirique de Bethe :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4}{m_0} \frac{Z_1^{*2}}{v^2} n Z_2 \left[\ln \frac{2m_0 v^2}{I} - \ln (1-\beta^2) - \beta^2 \right]$$

pour un ion de charge effective Z_1^* ayant une vitesse v et entrant en collision avec un électron lié, de charge e, de masse m_0, dont la vitesse est négligeable par rapport à v, dans un milieu où le nombre d'atomes par unité de volume est n et la charge Z_2.

I représente l'énergie moyenne d'excitation des atomes ralentisseurs et β le rapport v/c.

L'énergie est déposée dans le matériau par une série d'ionisations et d'excitations.

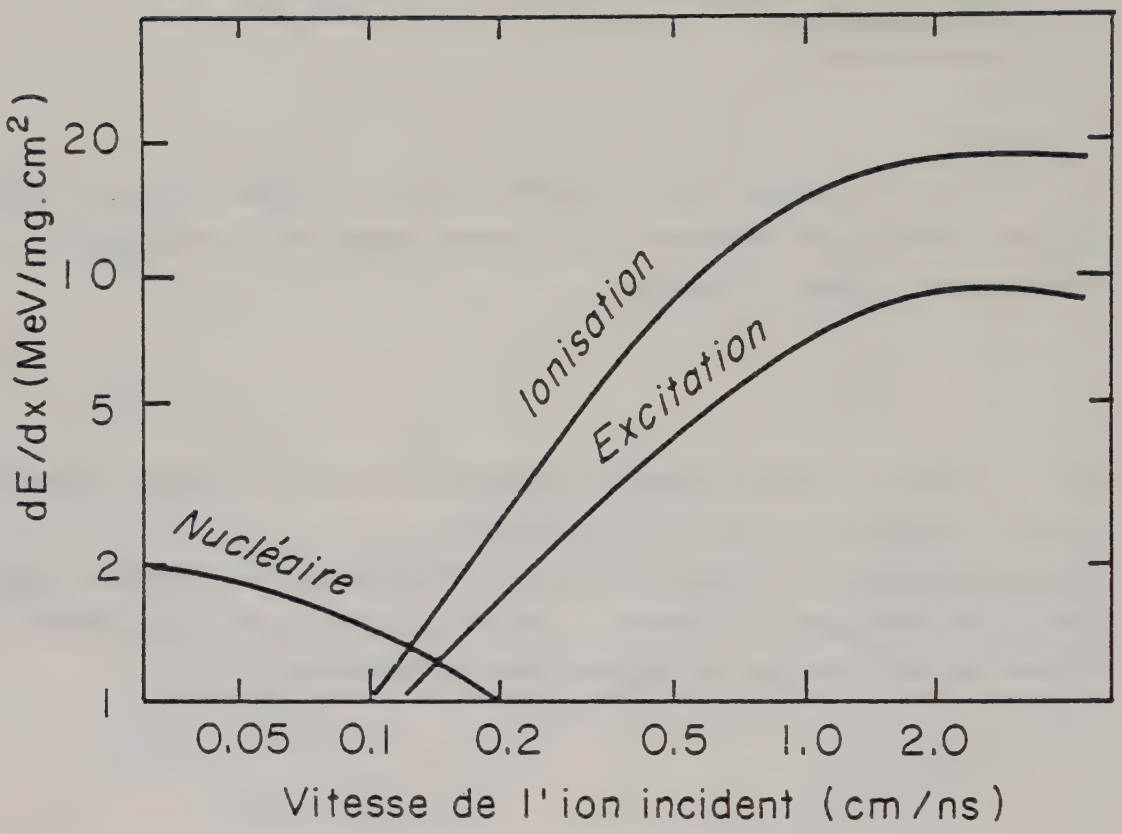

Figure 36 : Allure générale de la variation des différentes contributions des pertes d'énergie en fonction de la vitesse des ions incidents.

Les courbes de la fig. 36 illustrent schématiquement les contributions des chocs élastiques atomiques, de l'ionisation et de l'excitation en fonction de l'énergie de l'ion.

Pour ce qui concerne l'éjection d'atomes ou de molécules d'une surface, il est nécessaire qu'une partie très faible de l'énergie déposée soit transférée en surface pour communiquer "doucement" (donc, dans un temps estimé assez long, d'environ 10^{-12} à 10^{-10} secondes) une quantité de mouvement à ces atomes ou molécules.

Les questions qui se posent sont donc liées au processus de transfert d'énergie dans un matériau et au temps nécessaire pour ce transfert.

Quand un ion de plusieurs MeV passe dans un solide, les interactions engendrées peuvent se schématiser (22) par les étapes suivantes :

- Ionisation très dense le long de la trace (10^{-17} sec)

Cette ionisation s'accompagne de l'éjection d'électrons retenus par le champ coulombien, avec une reneutralisation rapide ($\sim 10^{-16}$ sec) s'il s'agit d'un métal. Pour un isolant, ce temps peut être beaucoup plus long ($\sim 10^{-14}$ à 10^{-13} sec). Des champs électriques intenses le long de la trace peuvent exister pendant des temps courts.

- Création d'électrons secondaires énergétiques

Ces électrons perdent leur énergie par une succession d'ionisations et d'excitations pendant des temps de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-15} secondes, avec notamment, la formation de paires électrons - ions.

- Répulsion coulombienne des ions positifs le long de la trace ($\sim 10^{-13}$ sec)

Cette répulsion coulombienne peut entraîner un mouvement d'atomes et un échauffement local. Ce phénomène est parfois appelé "l'explosion coulombienne thermique".

- Electrons secondaires ou tertiaires de faible énergie

Ces électrons, incapables de provoquer de nouvelles ionisations ou excitations, peuvent perdre leur énergie par très petites quantités, inférieures à 0,1 eV, pendant des temps de 10^{-12} à 10^{-11} sec. Cette énergie quantifiée en mode vibrationnel du matériau (phonons) pourrait être réémise de façon cohérente et conduire à l'éjection "douce".

- Relaxation du matériau (10^{-9} sec)

Ceci peut entraîner l'émission de lumière.

Au cours de ces interactions et probablement vers 10^{-12} sec dans l'échelle de temps, des électrons libres sont éjectés du matériau. Dans les expériences décrites précédemment, nous avons mesuré les électrons émis de la cible qui ont une énergie faible, inférieure à quelques dizaines d'eV, Energie qui est déterminée par la largeur de leur distribution de temps de vol.

Dans ces étapes, les perturbations causées par la perte d'énergie dans le milieu, peuvent entraîner l'éjection d'atomes ou de molécules. Il existe des tentatives d'explications, très qualitatives, qui prennent en compte l'effet collectif des électrons (23) (24). On imagine bien que la variation de la densité électronique dans le sillage de l'ion est une cause très perturbatrice de l'ensemble du milieu. Une onde d'électrons qui se propage, entraîne des oscillations du plasma d'électrons qui peuvent modifier le potentiel de surface, libérant ainsi les molécules très faiblement liées. Mais cette approche est difficile à appréhender, car il n'existe pas de calculs qui permettraient de vérifier ces hypothèses, par rapport à nos résultats.

Nous allons cependant évoquer un autre processus, susceptible d'être responsable de la désorption et pour lequel des calculs ont été effectués. Il s'agit de "l'explosion coulombienne thermique" :

Macfarlane et al. (25), se basant sur le modèle de Mozumder pour la formation de traces (26), pensaient que les ions étaient évaporés directement à partir d'un point chaud, causé par les fragments de fission, mais ceci impliquerait des températures trop importantes, provoquant de nombreuses cassures de liaisons et la destruction complète de certaines molécules.

D'après Seiberling (27), le transfert de chaleur s'effectue par une "explosion d'ions thermalisés".

Les ions lourds ionisent les atomes du diélectrique provoquant un plasma d'ions qui se repoussent mutuellement, avant d'être neutralisés.

Les énergies de recul de quelques keV de ces ions, peuvent commencer à provoquer des collisions en cascade de faible énergie, qui sont suivies d'un équilibre thermique local, si la chaleur est évacuée plus lentement que le temps de collision.

Le rayon de la trace r_o et la température T du "point chaud" dépendent du taux d'ionisation primaire (dJ/dx), c'est-à-dire, du nombre d'ionisations causées directement par l'ion primaire, et qui est proportionnel à la perte d'énergie (dE/dx) électronique.

En supposant une distribution des vitesses des espèces ionisées désorbées, de type Maxwell - Boltzmann, Seiberling et al. ont estimé le rendement Y de désorption proportionnel à :

$$r_o^4 \sqrt{kT} \exp\left(-\frac{Eb}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann et Eb, l'énergie de liaison des ions moléculaires à la surface.

Il existe alors deux cas extrêmes :

1°/ si r_o est proportionnel à dJ/dx et T indépendant de dJ/dx, le rendement Y est alors proportionnel à $(dJ/dx)^4$,

2°/ T étant défini par la relation :

$kT = D \left(\frac{dJ/dx}{r_o}\right)^2 + kT_o$, ($T_o$ étant la température ambiante de la cible et D, une constante) ;

si r_o est constant et T proportionnel à $(DJ/dx)^2$ lorsque $T >> T_o$, Y devient proportionnel à

$$dJ/dx \exp\left[-\frac{Eb\ r_o^2}{D\ (dJ/dx)^2}\right]$$

Cependant, les électrons libres du système peuvent neutraliser les champs électriques avant que les particules lourdes soient suffisamment accélérées. Il est donc nécessaire que ces électrons soient retardés ou "piégés" dans le matériau. Ritchie et al. estiment par ailleurs cette dernière possibilité très improbable (28).

Seiberling a mesuré les courbes de rendement de désorption de l'Uranium provenant d'une cible d'UF_4 bombardée par des ions de ^{19}F et de ^{35}Cl en fonction de l'énergie de ces ions (29). La comparaison avec les courbes d'ionisations primaires $(dJ/dx)^4$, qui sont proportionnelles à $(dE/dx)^4$, montre un bon accord avec les courbes expérimentales.

Les résultats du Groupe d'Uppsala (20), obtenus pour différents ions primaires, tels que ^{16}O, ^{32}S, ...
sur des cibles de CsI et de molécules organiques, indiquent que les distributions calculées en $(dE/dx)^2$ ou $(dE/dx)^4$, selon les cas, suivent moins bien les courbes de rendements expérimentales.

Quant à nos résultats expérimentaux, utilisant des ions de masses plus élevées avec des énergies plus grandes, il n'y a pas de relation simple entre les rendements mesurés et les pouvoirs d'arrêt (dE/dx) ou $(dE/dx)^2$ ou $(dE/dx)^4$. La fig. 37 illustre cette comparaison. On remarque que le maximum des courbes de rendement apparaît dans nos expériences pour une vitesse des ions incidents plus faible que celle du maximum des courbes dE/dx . Cette vitesse est d'environ 1 cm/ns, quelque soit le type d'ions (Cu, Kr ou Ag) utilisés.

Dans le cas d'ions plus légers, comme ^{19}F, ^{32}S ou ^{35}Cl, la courbe de dE/dx atteint son maximum pour des vitesses très voisines, mais toujours d'environ 1 cm/ns, de celles des maxima des courbes de rendements, et l'accord observé par Seiberling (29) peut être fortuit.

Il est clair, cependant, que le rendement de désorption augmente après une certaine vitesse de l'ion primaire avec l'accroissement du dE/dx . Il y a ensuite saturation du taux de désorption, puis diminution.

Des expériences avec des ions plus lourds que Ag, avec des énergies dépassant le maximum du dE/dx, devraient montrer la même tendance. Pour des ions Uranium, par exemple, il faudrait couvrir une gamme d'énergie de 1 MeV/uma jusqu'à 5 MeV/uma.

--

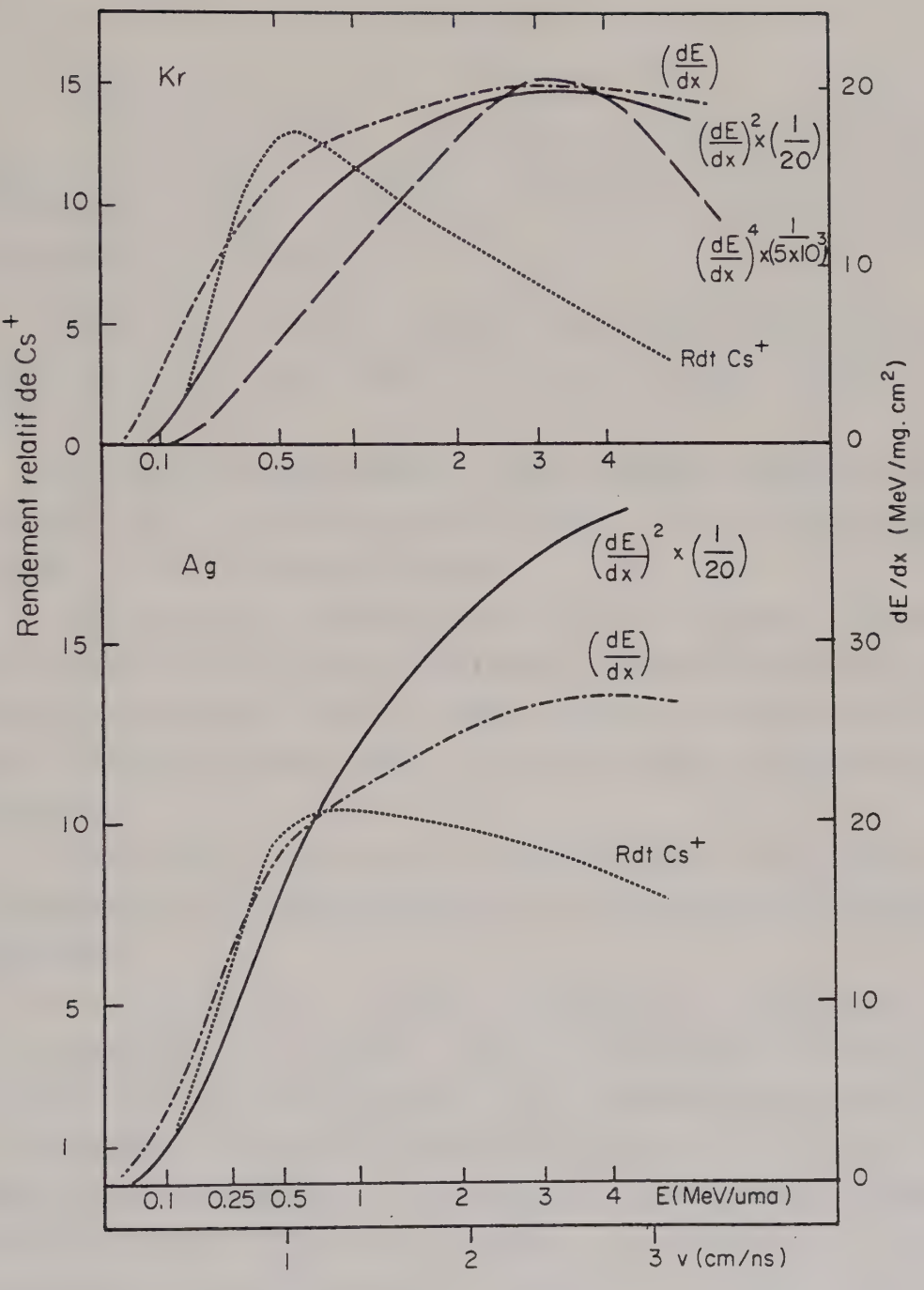

Figure 37 : *Comparaison du rendement des ions Cs^+ avec les pertes d'énergie électronique (dE/dx), $(dE/dx)^2$ et $(dE/dx)^4$ pour des ions primaires de Krypton et d'Argent.*

CONCLUSION

L'étude des rendements, qui est une vue globale du ou des phénomènes de désorption, nécessite des précautions en ce qui concerne la détection des ions (électronique ...), la préparation des cibles (homogénéité, structure ...)

Les premiers résultats obtenus montrent que l'idée simple de relier directement les rendements de désorption avec la perte d'Energie n'est pas correcte.

Pour cerner les problèmes, il est nécessaire d'établir des corrélations avec d'autres paramètres, comme il a été entrepris dans ce travail avec les nombres d'électrons.

Des expériences futures auront pour but d'étudier, de manière plus approfondie, les corrélations avec le nombre d'électrons, l'émission de rayonnement X dont la compétition avec la Cascade Auger, différente selon les atomes, peut être une des causes possibles de la désorption.

D'autre part, l'émission de lumière (l'UV à l'IR) permettrait d'appréhender le transfert d'énergie entre la surface et les molécules désorbées.

Il n'y a pas, pour l'instant, de mécanismes précis pouvant expliquer quantitativement les résultats que nous avons obtenus. Un certain nombre d'idées générales ont été émises sur ces phénomènes complexes, qui sont aux frontières de plusieurs domaines de physique et de chimie. Comme nous l'avons déjà signalé, la création d'ions atomiques ou moléculaires à partir de dépôts solides est obtenue à l'aide de plusieurs types d'interactions primaires (ions de quelques keV, chargés ou non, bombardement par agrégats d'atomes, impact laser, ...) conduisant à des processus finaux identiques. Faut-il vraiment en conclure qu'il existe des interactions intermédiaires identiques ? Des expériences complémentaires sont évidemment nécessaires.

Un des avantages de l'utilisation des faisceaux d'ions lourds est que, chaque ion provoquant une interaction, est identifié et qu'on peut donc y associer, comme nous l'avons vu, des mesures corrélées en temps de plusieurs observables. Ceci est difficile à réaliser, et n'est pas encore fait pour des ions de quelques keV ou des impacts laser.

Les aspects divers des études fondamentales sur les processus de désorption ont déjà des retombées au niveau des applications pour la mesure de masses de molécules, qui constitue un important moyen d'analyse en chimie et biologie. Cependant, d'autres secteurs sont concernés, comme par exemple, l'astrophysique, avec les érosions de surfaces, les études de pollution ou d'états de surface, la création avec un rendement élevé d'ions atomiques ou moléculaires stables pouvant ensuite constituer un "faisceau secondaire" ...

-

REFERENCES

(1) S. DELLA NEGRA, C. DEPRUN, H. JUNGCLAS, H. GAUVIN, J.P. HUSSON and Y. LE BEYEC ; Nucl. Inst. and Meth., 156 (1978) 355.

(2) S. DELLA NEGRA, H. GAUVIN, D. JACQUET and Y. LE BEYEC ; Z. Phys., A 307 (1982) 305.

(3) S. DELLA NEGRA ; thèse d'état, Université Paris Sud (1981). D. JACQUET ; thèse 3ème cycle, Université Paris Sud (1981).

(4) D.F. TORGERSON, R.P. SKOWRONSKI and R.D. MACFARLANE ; Biochem. Biophys. Res. Com., 60 (1974) 616.

- R.D. MACFARLANE and D.F. TORGERSON ; Int . J. Mass Spectrom. Ion phys., 21 (1976) 81.

(5) S. DELLA NEGRA, Y.M. GINOT, Y. LE BEYEC, M. SPIRO and P. VIGNY ; Rev. Phys. Appl., 15 (1980) 1631.

(6) Acta électronica, vol. 14, n°1 et 2 (1971). Acta électronica, vol. 16, n°1 (1973).

(7) J.L. WIZA, Nucl. Inst. and Meth., 162 (1979) 587.

(8) J. POUTHAS and M. ENGRAND ; Nucl. Inst. and Meth., 161 (1979) 331.

(9) E. FESTA et R. SELLEM ; I.P.N.O. - 80 - 06.

(10) N. FURSTENAU, W. KNIPPELBERG, F.R. KRUEGER, G. WEISS and K. WIEN ; Z. Naturforsch, 32a (1977) 711.

(11) E. NIEHUIS ; thesis, Munster (1981).

(12) A. BENNINGHOVEN and W.K. SICHTERMANN ; Anal. Chem., 50 (1978) 1180.

(13) M. BARBER, R.S. BORDOLI, R.D. SEDGWICK, A.N. TYLER ; J. Chem. Soc., (1981) 325.

(14) M.A. POSTHUMUS, P.G. KISTEMAKER, H.L.C. MEUZELAAR, M.C. TEN NOEVER DE BRAU ; Anal. Chem., 50 (1978) 985.

(15) R.W. ROLLGEN, U. GIESSMANN and R. STOLL ; Nucl. Inst. and Meth., 198 (1982) 93.

- (16) L. DAVID, S. DELLA NEGRA, D. FRAISSE, G. JEMINET, I. LORTHIOIS, Y. LE BEYEC, J.C. TABET ; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 46 (1983) 391.

(17) DAO VAN TAM ; thèse d'université, Université Paris Sud (1983).

(18) M. SPIRO ; thèse 3ème cycle en préparation.

(19) J. POUTHAS ; Nucl. Inst. and Meth., 135 (1976) 187.

(20) P. HAKANSSON and B. SUNDQVIST ; Rad. Effects, 61 (1982) 179.

(21) P. SIGMUND and C. CLAUSSEN ; J. Appl. Phys., 52 (1981) 990.

(22) R. JOHNSON and W. BROWN ; Nucl. Inst. and Meth., 198 (1982) 103.

(23) F. KRUEGER ; Surface Science, 86 (1979) 246.

(24) W. SCHAFER, H. STÖCKER, B. MULLER and W. GREINER ; Z. Phys., A288 (1979) 349.

(25) R.D. MACFARLANE and D.F. TORGESON ; Phys. Rev. Lett., 36 (1976) 486.

(26) A. MOZUMDER ; Rad. Chem., 1 (1969) 1.

(27) E. SEIBERLING, J.E. GRIFFITH and T.A. TOMBRELLO ; Rad. Effects, 52 (1980) 201.

(28) R.H. RITCHIE, C. CLAUSSEN ; Nucl. Inst. and Meth., 198 (1982) 133.

(29) L.E. SEIBERLING, C.K. MEINS, B.H. COOPER, J.E. GRIFFITH, M.H. MENDENHALL and T.A. TOMBRELLO ; Nucl. Inst. and Meth., 198 (1982) 17.

(30) O. BECKER et K. WIEN ; communication privée.

(31) J.C. FAIVRE, H. FANET, A. GARIN, J.P. ROBERT, M. ROUGER et J. SAUDINOS ; Journées d'études, SACLAY (1977) 49.

--

Un spectromètre de masse à temps de vol associé au ^{252}Cf a été construit au Laboratoire et utilisé pour identifier des molécules organiques et biologiques et nous donnons quelques exemples. Les processus complexes d'interaction entre les ions primaires et les dépôts moléculaires peuvent être mieux étudiés en utilisant les ions lourds fournis par un accélérateur.

En effet la masse de l'ion, sa vitesse et éventuellement son état de charge sont des paramètres connus que l'on a fait varier au cours des expériences que nous avons menées. Les rendements de désorption qui ont été mesurés avec d'autres observables (type d'ions différents désorbés simultanément, émission d'électrons...) montrent d'une part l'existence d'un maximum autour de la vitesse de 1 cm/ns et d'autre part l'absence de corrélation entre ces courbes de rendements et la variation, dans la même zone de vitesse, de la perte d'énergie électronique $\frac{dE}{dx}$. Des résultats sur la désorption de plusieurs types d'ions atomiques et moléculaires, induite par des ions de Cu, Kr, Ag de différentes vitesses sont présentés dans ce travail.

Mots clefs : *Ions lourds, spectrométrie de masse, transferts d'énergie, production d'ions secondaires, désorption, émission électronique.*

Un spectromètre de masse à temps de vol associé au ^{252}Cf a été construit au Laboratoire et utilisé pour identifier des molécules organiques et biologiques et nous donnons quelques exemples. Les processus complexes d'interaction entre les ions primaires et les dépôts moléculaires peuvent être mieux étudiés en utilisant les ions lourds fournis par un accélérateur.

En effet la masse de l'ion, sa vitesse et éventuellement son état de charge sont des paramètres connus que l'on a fait varier au cours des expériences que nous avons menées. Les rendements de désorption qui ont été mesurés avec d'autres observables (type d'ions différents désorbés simultanément, émission d'électrons...) montrent d'une part l'existence d'un maximum autour de la vitesse de 1 cm/ns et d'autre part l'absence de corrélation entre ces courbes de rendements et la variation, dans la même zone de vitesse, de la perte d'énergie électronique $\frac{dE}{dx}$. Des résultats sur la désorption de plusieurs types d'ions atomiques et moléculaires, induite par des ions de Cu, Kr, Ag de différentes vitesses sont présentés dans ce travail.

Mots clefs : Ions lourds, spectrométrie de masse, transferts d'énergie, production d'ions secondaires, désorption, émission électronique.